

BỘ ĐỀ THI OLYMPIC HÓA 10
CÓ ĐÁP ÁN VÀ LỜI GIẢI CHI TIẾT

TRƯỜNG TRUNG HỌC PHỔ THÔNG PLEIKU – GIA LAI

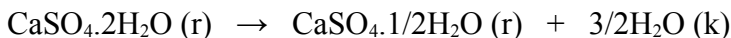
Câu 1: (4 điểm)

- Một mẫu radon (Rn), ở thời điểm $t = 0$, phóng ra $7,0 \cdot 10^4$ hạt α trong 1 giây, sau 6,6 ngày mẫu đó phóng xạ ra $2,1 \cdot 10^4$ hạt α trong 1 giây. Hãy tính chu kỳ bán hủy của radon.
- Sự phá vỡ các liên kết I – I trong một mol iot đòi hỏi một năng lượng bằng 150,48 kJ. Năng lượng này có thể sử dụng dưới dạng ánh sáng. Hãy tính bước sóng λ (nm) của ánh sáng cần sử dụng trong quá trình đó. Cho: tốc độ ánh sáng $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$; hằng số Planck $h = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$; hằng số Avogadro $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Bằng thực nghiệm người ta đã xác định được một cách gần đúng góc liên kết HCH trong phân tử fomandehit bằng 120° . Giá trị momen lưỡng cực của các liên kết lần lượt là: $\mu_{C-H} = 0,4 \text{ D}$; $\mu_{C=O} = 2,3 \text{ D}$. Từ các dữ kiện trên hãy xác định giá trị momen lưỡng cực (D) của phân tử fomandehit
Cho: $\chi_O > \chi_C > \chi_H$

Câu 2: (4 điểm)

- Bê tông được sản xuất từ hỗn hợp xi măng, nước cát và đá dăm (đá nhỏ). Xi măng chủ yếu là canxi silicat và canxi aluminat tạo thành khi nung nghiền đất sét với đá vôi. Trong các bước tiếp theo của việc sản xuất xi măng người ta thêm một lượng nhỏ gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, để tăng sự đông cứng của bê tông. Sử dụng nhiệt độ tăng cao trong giai đoạn cuối của sản xuất có thể dẫn đến sự tạo thành 1 hemihidrat không mong muốn là $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

Xét phản ứng sau:



Các số liệu nhiệt động học sau đo tại 25°C , áp suất tiêu chuẩn 1,00 bar:

Hợp chất	$H^\circ / (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S^\circ / (\text{JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\text{r})$	- 2021,0	194,0
$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} (\text{r})$	- 1575,0	130,5
$\text{H}_2\text{O} (\text{k})$	- 241,8	188,6

Hằng số khí: $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0,08314 \text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$0^\circ\text{C} = 273,15^\circ\text{K}$

- Hãy tính ΔH^0 (theo KJ) của sự chuyển hóa 1,00 kg $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\text{r})$ thành $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} (\text{r})$.
Phản ứng này là tỏa nhiệt hay thu nhiệt?
 - Hãy tính áp suất hơi nước (theo bar) tại cân bằng trong một bình kín có chứa $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\text{r})$, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} (\text{r})$ và $\text{H}_2\text{O} (\text{k})$ tại 25°C .
 - Hãy tính nhiệt độ tại đó áp suất hơi nước tại cân bằng là 1,00 bar trong hệ được mô tả ở câu 2.
Giả thiết rằng ΔH^0 và ΔS^0 không phụ thuộc nhiệt độ.
- Ở 500°C độ phân li của α của HI bằng 0,50 theo phản ứng:
 $2\text{HI} (\text{k}) \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{k}) + \text{I}_2 (\text{k})$
Hãy tính:
- Hằng số cân bằng K của phản ứng ở 500°C
 - Độ phân ly α' và số mol I_2 được hình thành trong điều kiện sau: đưa 0,1 mol HI vào bình dung dịch 4,1 lít có chứa H_2 với áp suất bằng 0,774 atm ở 500°C . Nhiệt độ được duy trì 500°C .

Câu 3: (4 điểm)

- Tính pH của dung dịch NaOH $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$.

- Tính pH của dung dịch NaHCO_3 0,01M, biết K_1 , K_2 của H_2CO_3 lần lượt là: $10^{-6,35}$ và $10^{-10,33}$
- Tính hằng số cân bằng của phản ứng hòa tan Mg(OH)_2 bằng NH_4Cl .

Cho $T_{\text{Mg(OH)}_2} = 1 \cdot 10^{-11}$; $K_{\text{NH}_4^+} = 10^{-9,25}$. Hãy rút ra kết luận từ hằng số tính được.

- Thực hiện phản ứng sau: $\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_3 + 3\text{H}^+$
 K_a của Fe^{3+} là $10^{-2,2}$. Hỏi ở nồng độ nào của FeCl_3 thì bắt đầu có kết tủa Fe(OH)_3 . Tính pH của dung dịch đó biết rằng $T_{\text{Fe(OH)}_3} = 10^{-38}$.

Câu 4: (4 điểm):

- Cân bằng các phản ứng sau bằng phương pháp thăng bằng electron:
 - $\text{Cr}_2\text{S}_3 + \text{Mn(NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{NO} + \text{CO}_2$
 - $\text{P} + \text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{N}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Fe}_x\text{O}_y + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe(NO)}_3 + \text{N}_n\text{O}_m + \text{H}_2\text{O}$
- Bạc kim loại có khả năng đẩy được H_2 ra khỏi dung dịch HI 1M được không (25°C)?
 Cho tích số tan của điều kiện xét là
 $K_s = 8,3 \cdot 10^{-17}$ và $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$ có $E^0 = 0,80 \text{ V}$.

Câu 5: (4 điểm)

- Có 1 pin điện được thiết lập trên cơ sở điện cực Cu nhúng vào dung dịch $\text{Cu(NO}_3)_2$ 0,1M và điện cực Ag nhúng vào dung dịch AgNO_3 0,1M.
 Biết: $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34\text{V}$ và $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,80\text{V}$.
 - Tính suất điện động của pin ở 25°C.
 - Tính nồng độ mol/lit các ion trong dung dịch khi pin ngừng hoạt động.
- Một loại phèn nhôm có công thức $\text{MAl(SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, trong đó M là kim loại kiềm. Lấy 7,11 gam phèn nung tới khối lượng không đổi thu được 3,87 gam phèn khan. Mặt khác, lấy 7,11 gam phèn hòa tan vào nước và cho tác dụng với dung dịch BaCl_2 dư thu được 6,99 gam kết tủa. Xác định công thức phân tử của phèn nhôm. Giả sử không có sự thủy phân của các ion.
- Hòa tan 55 gam hỗn hợp gồm Na_2CO_3 và Na_2SO_3 bằng 500 ml dung dịch H_2SO_4 1M (lượng axit vừa đủ) thu được hỗn hợp khí A (đktc) và dung dịch chứa một muối trung hòa duy nhất.
 - Cho hỗn hợp khí A vào bình kín dung tích 5 lít. Hãy tính áp suất trong bình ở nhiệt độ 27,3°C.
 - Bơm tiếp V lít khí X vào bình trên, thu được hỗn hợp khí B có tỉ khối so với hiđro là 25,3333.
 Tính V lít khí X (ở đktc). Biết X có thể là một trong các khí: O_2 , N_2 , N_2O , CH_4 , SO_2 , CO_2

Câu 1: (4 điểm)

$$\frac{N_0}{N} = \frac{A_0}{A} = \frac{7,0.10^4}{2,1.10^4}$$

1. Ta có:

Mặt khác:

$$N = N_0 \cdot e^{-kt} = N_0 \cdot e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} t} \rightarrow T_{1/2} = \frac{t \cdot \ln 2}{\ln \frac{N_0}{N}} = \frac{6,6 \cdot \ln 2}{\ln \frac{7 \cdot 10^4}{2,1 \cdot 10^4}} = 3,7997 \text{ ngày}$$

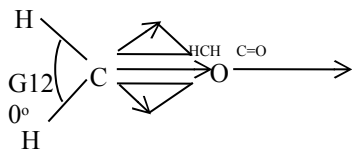
2. Năng lượng dùng để phá vỡ liên kết I – I trong 1 phân tử I₂ là

$$\varepsilon = \frac{150,48 \cdot 10^3}{N_A} \text{ (J)}$$

Mặt khác:

$$\varepsilon = h \frac{c}{\lambda} \rightarrow \lambda = \frac{h \cdot c}{\varepsilon} \cdot N_A = \frac{6,625 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{150,48 \cdot 10^3} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 795,5019 \text{ (nm)}.$$

3.



- Tính $\vec{\mu}_{\text{HCHO}}$:

$$\text{Ta có: } \vec{\mu}_{\text{HCH}} = 2 \vec{\mu}_{\text{C-H}} \times \cos \frac{120^\circ}{2} = 2,0,4,0,5 = 0,4 \text{ D}$$

Hướng của $\vec{\mu}_{\text{C=O}}$ theo hướng 0, vậy $\vec{\mu}$ của phân tử là:

$$\vec{\mu}_{\text{HCHO}} = \vec{\mu}_{\text{HCH}} + \vec{\mu}_{\text{C=O}} = 0,4 + 2,3 = 2,7 \text{ D}$$

Câu 2: (4 điểm)

$$\begin{aligned} 1. \text{ a) } \Delta H &= \Delta H_{\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}} + \frac{3}{2} \Delta H_{\text{H}_2\text{O}(K)} - \Delta H_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(r)} \\ &= -1575,0 + \frac{3}{2}(-241,8) - (-2021,0) = 83,3 \text{ KJmol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{Số mol CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(r) = \frac{1000}{172,18} = 5,808 \text{ (mol)}$$

$\Delta H_{\text{pr}} = 5,808 \times 83,3 = 483,8 \text{ KJ} > 0$ – Phản ứng thu nhiệt

$$\text{b) } \Delta S = S_{\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}}^0 + S_{\text{H}_2\text{O}(K)}^0 - S_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(r)}^0$$

$$130,5 + 188,6 \cdot \frac{3}{2} - 194,0 = 219,4 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 83300 - 298,15 \times 219,4 = 17886 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G = -RT \ln K \rightarrow \ln K = \frac{\Delta G}{-RT} = \frac{17886}{-0,08314 \cdot 298,15} = -721,553$$

$$K = P_{\text{H}_2\text{O}}^{3/2}$$

$$K = 7,35 \cdot 10^{-4} \text{ (bar)}$$

$$P_{H_2O} = 8,15 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$$

$$c) P_{H_2O} = 1 \text{ bar} \rightarrow K = 1,00$$

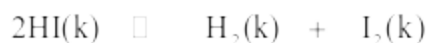
$$\Delta G^0 = -RT \ln K = 0$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$0 = 83300 - T \times 219,4$$

$$\rightarrow T = 380K \text{ hay } 107^\circ C$$

2.



Ban đầu a mol

Phản ứng a α 0,5aα 0,5aα

Cân bằng a (1- α) 0,5aα 0,5aα

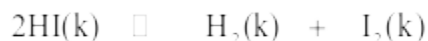
Do Δn = 0 ⇒ K_C = K_P = K_N = K_n

$$K = (n_{H_2} \cdot n_{I_2}) / (n_{HI})^2 = (0,5a\alpha)^2 / [a(1-\alpha)]^2 = 0,25$$

Số mol khí H₂ trong bình = (PV)/RT

$$= (4,1 \cdot 0,773) / (0,082 \cdot 773) = 0,05 \text{ (mol)}$$

n_{HI} = 0,1 mol (giả thiết)



Ban đầu 0,1 mol 0,05

Phản ứng 0,1 α' 0,05α' 0,05α'

[] 0,1 (1- α') 0,05(1+α') 0,05α'

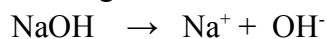
$$K = (n_{H_2} \cdot n_{I_2}) / (n_{HI})^2 = 0,05(1+\alpha') \cdot 0,05\alpha' / [0,1(1-\alpha')]^2 = 0,25$$

$$\Rightarrow \alpha' = 1/3 \text{ tức } 33,33\%$$

$$n_{I_2} = 0,05(1/3) = 0,0167 \text{ (mol)}$$

Câu 3: (4 điểm)

1. Vì nồng độ của NaOH bé hơn cho nên ta phải kể nồng độ OH⁻ của nước.



$$1,5 \cdot 10^{-7} M$$



Theo định luật bảo toàn điện tích

$$[OH^-] = [H^+] + [Na^+]$$

$$[OH^-] = (10^{-14} / [OH^-]) + 1,5 \cdot 10^{-7}$$

$$[OH^-]^2 - 1,5 \cdot 10^{-7} [OH^-] - 10^{-14} = 0$$

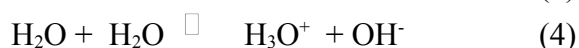
$$\rightarrow [OH^-] = 2 \cdot 10^{-7} M \text{ (chọn)}$$

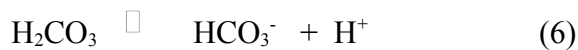
$$[OH^-] = -5 \cdot 10^{-8} M \text{ (loại)}$$

$$pOH = -\log(2 \cdot 10^{-7}) = 6,6987$$

$$\rightarrow pH = 14 - 6,6987 = 7,301.$$

2.





Vì $K_a.C$ và $K_b.C \gg 10^{-14}$, nên trong dung dịch cân bằng (5) là chủ yếu

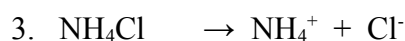
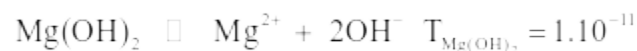
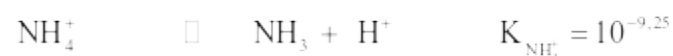
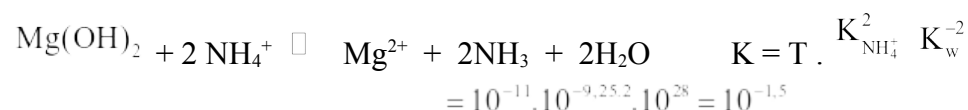
Khi cân bằng $[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{H}_2\text{CO}_3]$

Vì thế đối với H_2CO_3

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{\text{H}_2\text{CO}_3} \quad \text{và} \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

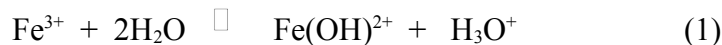
$$\Rightarrow K_1 K_2 = [\text{H}^+]^2$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2} = \sqrt{10^{-6,35} \cdot 10^{-10,33}} = 10^{-8,34} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 8,34$$



Kết luận: K không lớn, cũng không nhỏ, suy ra có thể chuyển dịch cân bằng cả hai phía

4. Gọi nồng độ ban đầu của FeCl_3 là C (M).



$$K_a = x^2/(C-x) \Rightarrow [\text{Fe}^{3+}] = C-x = x^2 \cdot K_a^{-1} \quad (2)$$

$$\text{Khi bắt đầu kết tủa } \text{Fe}(\text{OH})_3 \text{ thì } [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-38}/[\text{OH}^-]^3 \quad (3)$$

$$\text{Mặt khác, } [\text{OH}^-]^3 = (10^{-14}/x)^3 = 10^{-42}/x^3 \quad (4)$$

$$\text{Thay (4) vào (3): } [\text{Fe}^{3+}] = 10^4/x^3 \quad (5)$$

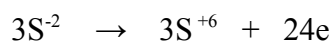
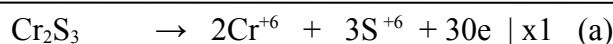
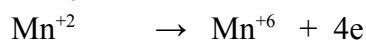
$$\text{So sánh (2) và (5)} \quad 10^4/x^3 = x^2 \cdot K_a^{-1} = x^2 \cdot 10^{2,2}$$

$$\Rightarrow x = [\text{H}^+] = 10^{-1,8} \text{ M} \quad \Rightarrow \text{pH} = 1,8$$

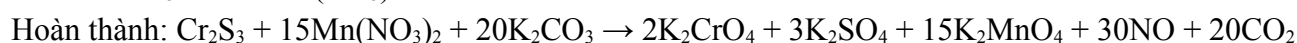
$$\text{Từ (5): } [\text{Fe}^{3+}] = 10^4 x^3 = 10^4 (10^{-1,8})^3 = 10^{-1,4} \text{ M}$$

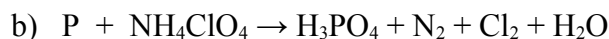
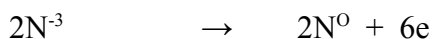
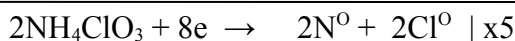
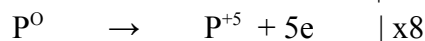
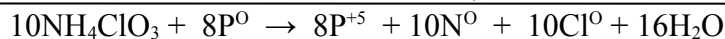
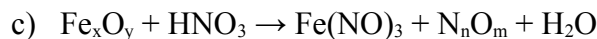
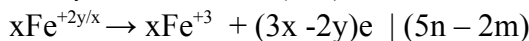
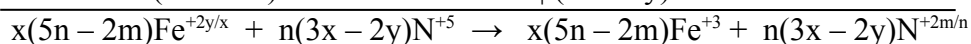
$$\text{Theo (2) } C = [\text{Fe}^{3+}] + x = 10^{-1,4} + 10^{-1,8} = 5,56 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Câu 4: (4 điểm)

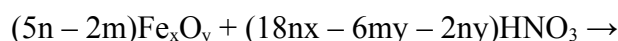
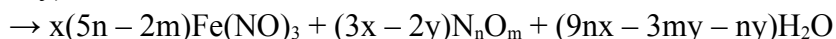
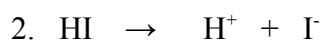
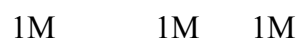


Cộng (a) và (b)





Hoàn thành:



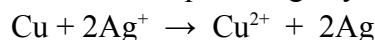
$$\Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{I}^-]} = \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{1} = 8,3 \cdot 10^{-17} \text{ (M)}$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg[\text{Ag}^+] = 0,80 + 0,059 \lg 8,3 \cdot 10^{-17} = -0,149 \text{ V} < 0,00 \text{ V} \quad (\text{vì } [\text{H}^+] = 1,0 \text{ M}).$$

Nên phản ứng xảy ra: $2\text{Ag} + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Ag}^+ + \text{H}_2$.

Câu 5: (4 điểm)

1. a. PTHH của phản ứng xảy ra trong pin khi pin hoạt động:



$$E_{\text{pin}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$$

$$= (E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg[\text{Ag}^+]) - (E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}]) = 0,4305 \text{ V}$$

b. Pin ngừng hoạt động: $E_{\text{pin}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0$

$$\Leftrightarrow (E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg[\text{Ag}^+]) - (E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}]) = 0$$

$$\rightarrow \lg \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]} = -\frac{2 \cdot (E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0)}{0,059} = -15,5932$$

Gọi x là nồng độ của Ag^+ giảm đi trong quá trình hoạt động

$$\rightarrow [\text{Ag}^+] = 0,1 - x.$$

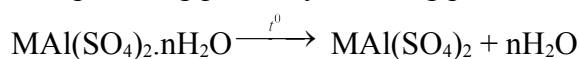
Nồng độ Cu^{2+} tăng x/2 đơn vị $\rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = 0,1 - (x/2).$

$$\frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{(0,1 - x)^2}{(0,1 + 0,5x)} = 10^{-15,5932} \rightarrow x \approx 0,1$$

Ta có: $[\text{Cu}^{2+}] = (0,1 + 0,5x)$

$$\rightarrow [\text{Cu}^{2+}] \approx 0,15 \text{ M}; [\text{Ag}^+] = \sqrt{10^{-15,5932} \cdot 0,15} \approx 6,1865 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

2. Viết phản ứng phân hủy khi nung phen:

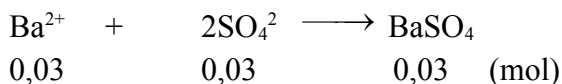


Phương trình phân li khi hòa tan phèn vào nước:



Phản ứng xảy ra khi cho tác dụng với dung dịch $BaCl_2$ (viết dạng ion hoặc phân tử).

$$n_{BaSO_4} = \frac{6,99}{233} = 0,03 (mol)$$



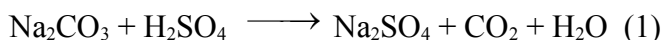
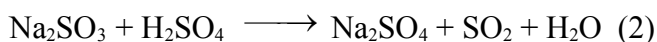
Ta có:
$$n_{MAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O} = \frac{1}{2} n_{SO_4^{2-}} = \frac{1}{2} \cdot 0,03 = 0,015 (mol)$$

Vậy số phân tử nước trong phèn:
$$n = \frac{7,11 - 3,87}{0,015 \cdot 18} = 12 \text{ phân tử}$$

$$M_{MAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O} = M + 435 = \frac{7,11}{0,015} = 474 \Rightarrow M = 39 \Rightarrow M \text{ là kali (K)}$$

Vậy CTPT của phèn là: $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

3. a. Phương trình phản ứng (dạng ion hoặc phân tử)



Từ (1) và (2) ta có: $n_{\text{khí A}} = n_{H_2SO_4} = 0,5 \text{ mol}$

Áp suất trong bình được tính

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0} \Leftrightarrow \frac{P \cdot 5}{273 + 27,3} = \frac{1,0 \cdot 5,22,4}{273} \Rightarrow P = 2,464 \text{ (atm)}$$

$$\overline{M}_A = \frac{44 \cdot 0,4 + 64 \cdot 0,1}{0,4 + 0,1} = 48$$

b.

$$\Leftrightarrow \overline{M}_B = \frac{44 \cdot 0,4 + 64 \cdot 0,1 + M_X \cdot n_X}{0,4 + 0,1 + n_X} = 25,3333 \cdot 2 = 50,6666 \quad (*)$$

$$\Leftrightarrow \overline{M}_B - \overline{M}_A = 50,6666 - 48 = 2,6666$$

$$\Leftrightarrow \overline{M}_B = \frac{44 \cdot 0,4 + 64 \cdot 0,1 + M_X \cdot n_X}{0,4 + 0,1 + n_X} - 48 = 2,6666$$

$$\Rightarrow n_X(M_X - 48) = 2,6666$$

$$\Rightarrow M_X > 48 \text{ (Vì } n_X > 0)$$

Do đó X chỉ có thể là khí SO_2

Thay $M_{SO_2} = 64 \text{ g/mol}$ vào (*) ta được: $n_{SO_2} = 0,1 \text{ (mol)}$

$$\text{Do đó } V_{SO_2} = 0,1 \cdot 22,4 = 2,24 \text{ (lít)}$$

1. Cho X, Y là hai phi kim, trong nguyên tử X và Y có số hạt mang điện nhiều hơn số hạt không mang điện lần lượt là 14 và 16. Biết trong hợp chất XY_n :

- X chiếm 15,0486% về khối lượng.

- Tổng số proton là 100

- Tổng số neutron là 106

Xác định tên hai nguyên tố X, Y và viết cấu hình electron nguyên tử của chúng. Xác định công thức của hợp chất XY_n .

2. Cho các phản ứng hóa học sau:



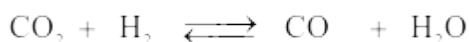
Tính nhiệt tạo thành 1 mol $AlCl_3$ biết:

- Nhiệt tạo thành của CO $\Delta H_4 = -110,4 \text{ kJ}$

- Nhiệt tạo thành của CO_2 $\Delta H_5 = -393,13 \text{ kJ}$

Câu 2: (4 điểm)

1. Cho phản ứng xảy ra ở 25°C:



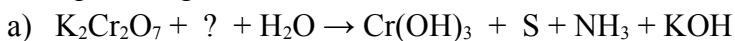
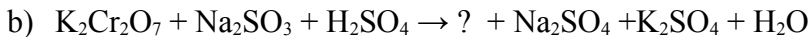
ΔH^0 (kJ/mol)	-393,5	0	-110,5	-241,8
-----------------------	--------	---	--------	--------

ΔS^0 (kJ/mol)	213,6	131	197,9	188,7
-----------------------	-------	-----	-------	-------

- a) Tính ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0 của phản ứng và nhận xét phản ứng có tự xảy ra theo chiều thuận ở 25°C không?
- b) Xác định nhiệt độ (°C) để phản ứng thuận bắt đầu xảy ra (bỏ qua sự biến đổi của ΔH^0 , ΔS^0 theo nhiệt độ)

Câu 3: (4 điểm)

1. Cân bằng các phương trình sau theo phương pháp ion – electron và hoàn thành các phương trình phản ứng.



2. Tính pH của các dung dịch sau:

a) Dung dịch (X) gồm 2 axit HCl 0,001 M và CH_3COOH 0,1M.

b) Hòa tan 2,04 gam NaOH vào 1 lít dung dịch (X) thu được dung dịch (Y) biết hằng số axit của CH_3COOH là $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Câu 4: (4 điểm)

1. Có 5 lọ hóa chất khác nhau, mỗi lọ chứa một dung dịch của một trong các hóa chất sau: NaOH, HCl, H_2SO_4 , $BaCl_2$, Na_2SO_4 . Chỉ được dùng thêm phenolphthalein (các điều kiện và dụng cụ thí nghiệm có đủ), hãy trình bày phương pháp hóa học nhận biết 5 hóa chất trên và viết các phương trình phản ứng xảy ra (nếu có).
2. Chọn 7 chất rắn khác nhau mà khi cho mỗi chất đó tác dụng với dung dịch H_2SO_4 đặc nóng, dư đều cho sản phẩm là $Fe_2(SO_4)_3$, SO_2 và H_2O . Viết các phương trình hóa học.

Câu 5: (4 điểm)

1. Nung hỗn hợp gồm a gam bột sắt và b gam bột lưu huỳnh trong điều kiện không có không khí thu được chất rắn A. Cho A vào dung dịch H_2SO_4 0.9M loãng, dư thu được hỗn hợp khí B có tỉ khối so với H_2 bằng 7, dung dịch C và còn lại 3,2 gam một chất rắn không tan. Sục toàn bộ khí B vào dung dịch $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ dư thu được 43,02 gam kết tủa.
Tính các giá trị a,b.
2. Đốt cháy hoàn toàn muối sunfua của một kim loại có công thức MS trong khí O_2 dư thu được oxit kim loại. Hòa tan oxit này vào một lượng vừa đủ dung dịch H_2SO_4 loãng 29,4% thu được dung dịch muối sunfat nồng độ 34,483%. Tìm công thức MS?

Câu 1:

a) Gọi Z_X , Z_Y lần lượt là số proton của X và Y.

Gọi N_X , N_Y lần lượt là số neutron của X và Y.

Ta có: $Z_X + n Z_Y = 100$ và $N_X + n N_Y = 106$

$$\rightarrow A_X + n A_Y = 206 \quad (1)$$

$$\frac{A_X}{A_X + n A_Y} = 0,150486 \quad (2)$$

$$\text{Từ (1) và (2)} \rightarrow A_X = Z_X + N_X \quad (3)$$

$$\text{Mặt khác: } 2 Z_X - N_X = 14 \quad (4)$$

$$\text{Thay } Z_X \text{ và } N_X \text{ vào hệ thức trên ta được: } n(N_Y - Z_Y) = 5 \quad (5)$$

$$\text{Ngoài ra: } 2 Z_Y - N_Y = 16 \quad (6)$$

$$(5) \text{ và } (6) \rightarrow Z_Y = 16 + 5/n$$

Do Z_Y là số nguyên nên $n = 1$ hoặc 5 .

Nếu $n = 1 \rightarrow Z_Y = 21$ (Sc): loại.

Nếu $n = 5 \rightarrow Z_Y = 17$ (Cl): nhận.

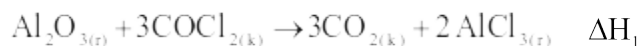
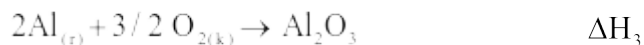
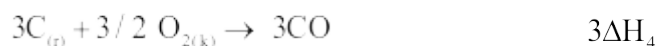
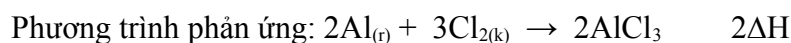
Và $Z_X = 15$ (P)

Cấu hình electron của P: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

Cấu hình electron của Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Công thức của hợp chất cần tìm là PCl_5 .

b) Ta có các quá trình sau:



$$\text{Ta có: } 2\Delta H = \Delta H_1 + 3\Delta H_2 + \Delta H_3 + 3\Delta H_4 + 3(-\Delta H_5) = -1389,45 \text{ kJ}$$

Vậy nhiệt tạo thành 1 mol $AlCl_3$ là $-694,725 \text{ kJ/mol}$

Câu 2:

$$1. \text{ a. } \Delta H^0 \text{ của phản ứng} = -110,5 - 241,8 - (-393,5) = 41,2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^0 \text{ của phản ứng} = (197,9 + 188,7) - (213,6 + 131) = 42 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G^0 \text{ của phản ứng} = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 41200 - 298.42 = 28684 \text{ J/mol} > 0$$

Vậy phương trình không tự xảy ra theo chiều thuận 25°C

b) Phản ứng thuận xảy ra khi $\Delta G^0 < 0$ hay $T > \Delta H^0/\Delta S^0$

$$T > 980,95\text{K hay } t > 707,95^\circ\text{C}$$

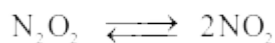
$$2. \text{ a) Tại thời điểm cân bằng } K_p = P_{NO_2}^2 / P_{N_2O_4} = 0,17 \quad (1)$$

$$\text{mà } P_{NO_2} + P_{N_2O_4} = 1 \quad (2)$$

$$\text{Từ (1) và (2) giải được } P_{NO_2} = 0,336 \text{ atm và } P_{N_2O_4} = 0,664 \text{ atm}$$

$$\text{Hay } \% P_{NO_2} = 33,6\% \text{ và } \% P_{N_2O_4} = 66,4\%$$

b)



Ban đầu (mol) 1

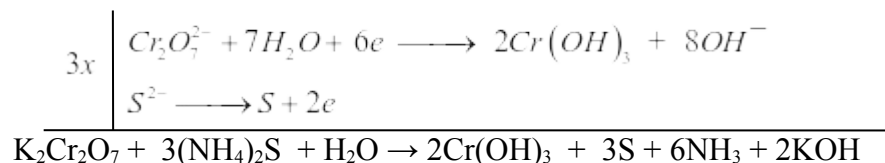
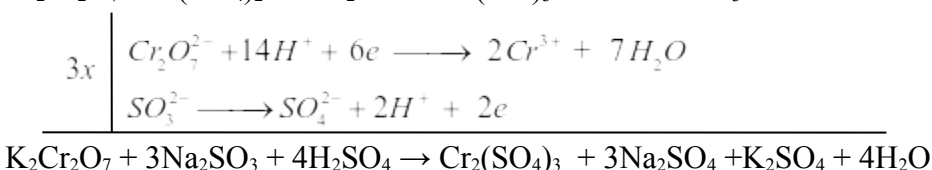
Phản ứng x 2x

Lúc cân bằng 1-x 2x

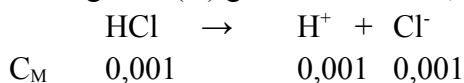
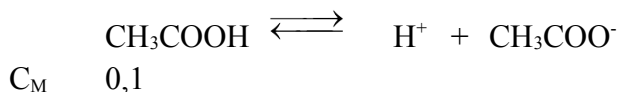
Ta có: $[46.2x + 92(1-x)]/(1+x) = 66,8 \rightarrow x = 0,3772$ hay 37,72%

Câu 3:

1. Cân bằng các phương trình sau theo phương pháp ion – electron và hoàn thành các phương trình phản ứng .



2. a. Dung dịch (X) gồm 2 axit HCl 0,001 M và CH₃COOH 0,1M.



$$\Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(0,001 + x)x}{0,1 - x}$$

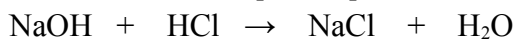
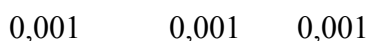
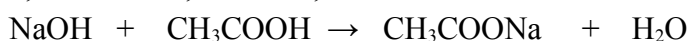
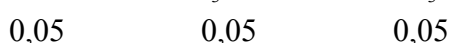
Giải sử: $x \ll 0,1 \rightarrow x^2 + 0,001x - 1,8 \cdot 10^{-6} = 0$

Giải phương trình ta có $x = 9,3 \cdot 10^{-4} \text{ (M)}$

$$[\text{H}^+] = 10^{-3} + 9,3 \cdot 10^{-4} = 1,93 \cdot 10^{-3} \text{ (M)} \Rightarrow \text{pH} \approx 2,7$$

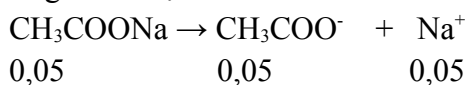
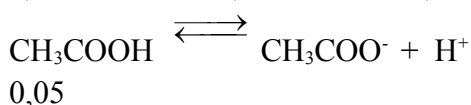
b. Hòa tan 2,04 gam NaOH vào 1 lít dung dịch (X) thu được dung dịch (Y)

$$n_{\text{NaOH}} = 0,051 \text{ mol}; [\text{NaOH}] = 0,051 \text{ M}$$



Dung dịch (Y) gồm NaCl (0,001M); CH₃COOH (0,05M); CH₃COONa (0,05M)

Phương trình điện li:



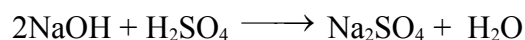
$$\Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(0,05 + x)x}{0,05 - x}$$

$$\text{Giả sử } x \ll 0,05 \Rightarrow x = 10^{-4,75} (M)$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 4,75$$

Câu 4: (4 điểm)

- Lấy một lượng vừa đủ mỗi mẫu hóa chất cho vào ống nghiệm riêng biệt rồi đánh số thứ tự. Nhỏ từ từ dung dịch phenolphthalein vào ống nghiệm chứa các hóa chất nói trên.
 + Nếu ống nghiệm nào hóa chất làm phenolphthalein từ không màu chuyển màu hồng là NaOH.
 + Ống nghiệm còn lại không có hiện tượng gì là HCl, H₂SO₄, BaCl₂ và Na₂SO₄.
 Nhỏ từ từ lần lượt vài giọt dung dịch có màu hồng ở trên vào 4 ống nghiệm còn lại.
 + Ống nghiệm làm mất màu hồng là các dung dịch axit HCl và H₂SO₄. (Nhóm I)
 + Ống nghiệm không làm mất màu hồng là các dung dịch muối BaCl₂ và Na₂SO₄ (Nhóm II).



Nhỏ vài giọt dung dịch của một dung dịch ở nhóm I vào hai ống nghiệm chứa dung dịch nhóm II

+ Nếu không có hiện tượng gì thì hóa chất đó là HCl. Chất còn lại của nhóm I là H₂SO₄.

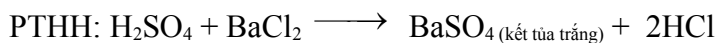
Nhỏ dung dịch H₂SO₄ vào hai ống nghiệm chứa hóa chất nhóm II

- Nếu thấy ống nghiệm nào kết tủa trắng thì ống nghiệm đó chứa dung dịch BaCl₂.

- Ống nghiệm còn lại không có hiện tượng gì đó là hóa chất Na₂SO₄.

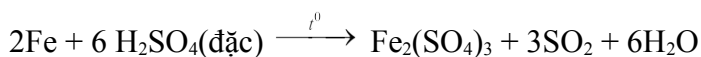
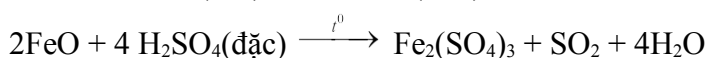
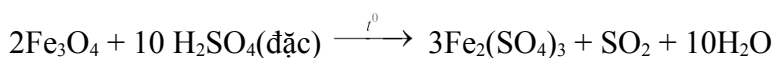
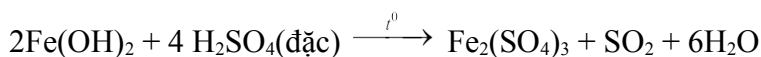
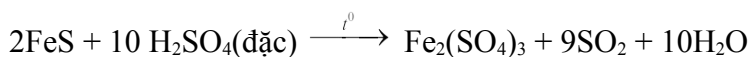
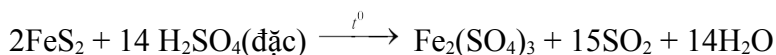
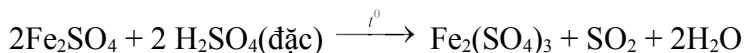
+ Nếu thấy ống nghiệm nào có kết tủa ngay thì dung dịch ở nhóm I là hóa chất H₂SO₄, ống nghiệm gây kết tủa BaCl₂, ống nghiệm còn lại không gây kết tủa chứa hóa chất Na₂SO₄.

Hóa chất còn lại ở nhóm I là HCl.

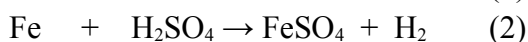
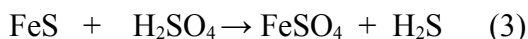


- Các chất rắn có thể chọn: Fe; FeO; Fe₃O₄; Fe(OH)₂; FeS; FeS₂; FeSO₄

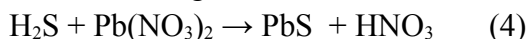
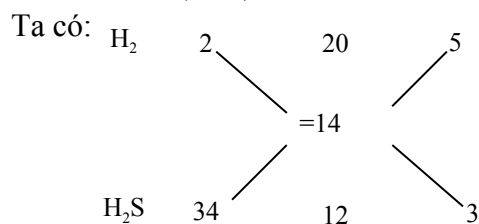
Các PTHH:



Câu 5:



Chất rắn không tan là S



Theo (1), (3) và (4) ta có $n_{\text{Fe}} = n_{\text{H}_2\text{S}} = n_{\text{PbS}} = 0,18 \Rightarrow n_{\text{H}_2} = 0,3 \text{ mol}$

S chưa phản ứng $n_{\text{S}} = 0,1 \text{ mol}$

Vậy theo (1), (2), (3) và (4) ta có $n_{\text{Fe}} = 0,18 + 0,3 = 0,48 \text{ (mol)}$

$$n_{\text{S}} = n_{\text{H}_2\text{S}} + n_{\text{S}} = 0,18 + 0,1 = 0,28 \text{ (mol)}$$

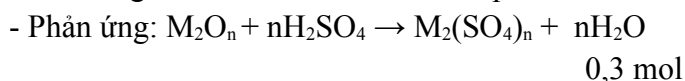
$$a = m_{\text{Fe}} = 0,48 \cdot 56 = 26,88 \text{ gam}$$

$$b = m_{\text{S}} = 0,28 \cdot 32 = 8,96 \text{ gam}$$

2. Giả sử ta có 100 gam dd H_2SO_4 29,4%

$\Rightarrow$ khối lượng $\text{H}_2\text{SO}_4 = 29,4 \text{ gam}$ hay $0,3 \text{ mol}$

- Gọi công thức của oxit kim loại sản phẩm là M_2O_n



$\Rightarrow$ Số mol $\text{M}_2\text{O}_n =$ số mol $\text{M}_2(\text{SO}_4)_n = 0,3/n \text{ (mol)}$

$$\Rightarrow \frac{0,3/n \cdot (2M + 96n)}{0,3/n \cdot (2M + 16n)} \times 100 = 34,483 \Rightarrow M = 18,67n \Rightarrow M = 56$$

hay MS là FeS

TRƯỜNG THPT CHUYÊN TRẦN HƯNG ĐẠO – BÌNH THUẬN

Câu 1: (4 điểm)

1. Sự phân hủy phóng xạ của ^{232}Th tuân theo phản ứng bậc 1. Nghiên cứu về sự phóng xạ của thori đioxit, người ta biết chu kì bán hủy của ^{232}Th là $1,39 \cdot 10^{10}$ năm. Hãy tính số hạt α bị bức xạ trong 1 giây cho 1 gam thori đioxit tinh khiết.

Cho tốc độ ánh sáng $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$; hằng số Planck $h = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$; hằng số Avogadro $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

2. X là nguyên tố thuộc nhóm A, hợp chất với hidro có dạng XH_3 . Electron cuối cùng trên nguyên tử X có tổng 4 số lượng tử bằng 4,5.

a. Xác định nguyên tố X, viết cấu hình electron của nguyên tử.

b. Ở điều kiện thường XH_3 là chất khí. Viết công thức cấu tạo, dự đoán trạng thái lai hóa của nguyên tử trung tâm trong phân tử XH_3 , oxit bậc cao nhất, hidroxit bậc cao nhất của X.

$$\frac{r_+}{r_-}$$

3. Hãy tính tỉ số r_- cho trường hợp là lập phương tâm khối và lập phương tâm diện với giả thiết rằng bán kính cation và anion trong tinh thể tiếp giáp nhau.

Cho $r_{Mg^{2+}} = 0,65 \text{ \AA}$; $r_{O^{2-}} = 1,45 \text{ \AA}$; $r_{Cs^+} = 1,67 \text{ \AA}$; $r_{I^-} = 2,19 \text{ \AA}$;

$\frac{r_+}{r_-}$

Dựa vào tỉ số $\frac{r_+}{r_-}$ hãy cho biết dạng tinh thể của MgO và CsI.

Câu 2: (4 điểm)

1. Cho phản ứng: $C_2H_5I + NaOH \rightarrow C_2H_5OH + NaI$

Nồng độ ban đầu của hai chất phản ứng bằng nhau. Để một nửa lượng ban đầu các chất phản ứng chuyển thành sản phẩm ở 32°C cần 906 phút.

- Tính thời gian để một nửa lượng ban đầu các chất phản ứng chuyển thành sản phẩm ở 60°C biết hệ số nhiệt độ của phản ứng là 2,83.
 - Tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng.
 - Tính hằng số tốc độ k ở hai nhiệt độ trên, biết rằng phản ứng là bậc 2 (bậc 1 đối với mỗi chất) và nồng độ ban đầu của mỗi chất đều bằng nhau 0,050 M.
2. Entanpi sinh tiêu chuẩn của $CH_{4(k)}$ và $C_2H_{6(k)}$ lần lượt bằng -74,80 và -84,60 kJ/mol. Tính entanpi tiêu chuẩn của $C_4H_{10(k)}$. Biện luận về kết quả thu được. Cho biết entanpi thăng hoa của than chì và năng lượng liên kết H-H lần lượt bằng 710,6 và -431,65 kJ/mol.

3. Cho cân bằng dị thể sau: $C_{(k)} + H_2O \rightleftharpoons CO_{(k)} + H_{2(k)}$

- Tại 1000K, $K_p = 4,1$

- Tính độ chuyển hóa (α) khi ban đầu người ta cho vào 1 bình phản ứng dung dịch 10 lít một hỗn hợp gồm 24 gam C và 54 gam H_2O . Nhiệt độ trong bình phản ứng là 1000K.
- Nếu tăng thể tích bình lên 100 lít. Xác định thành phần của các khí ở trong bình sau phản ứng. Tại 1000K. Các phản ứng trong phương trình phản ứng được coi là lý tưởng.

Câu 3: (4 điểm)

1. Cho các dung dịch sau: NaH_2PO_4 0,01 (A); Na_2HPO_4 0,01M (B); HCl 0,01M (C)

- Trình bày vắn tắt cách xác định pH của các dung dịch và cho biết chất chỉ thị nào sau đây tốt nhất sử dụng để phân biệt các dung dịch đó. Nêu rõ hiện tượng xảy ra?

- (1) Metyl da cam (khoảng chuyển màu từ 3,1 – 4,4: pH < 3,1 màu đỏ; pH > 4,4 màu vàng)
- (2) Metyl đỏ (khoảng chuyển màu từ 4,4 – 6,2: pH < 4,4 màu đỏ; pH > 6,2 màu vàng)
- (3) Quỳ (khoảng chuyển màu từ 5,0 – 8,0: pH < 5,0 màu đỏ; pH > 8,0 màu xanh)
- (4) Phenolphthalein (khoảng chuyển màu từ 8,2 – 10,0 : pH < 8,2 không màu; pH > 10 màu đỏ)

- Nhỏ từ từ đến hết V lít dung dịch NaOH 0,03M vào V lít dung dịch H_3PO_4 0,02M có thêm vài giọt quỳ tím, thu được dung dịch X. Viết phương trình phản ứng xảy ra và cho biết sự thay đổi màu sắc của dung dịch.

Cho biết H_3PO_4 có $pK_{a1} = 2,15$; $pK_{a2} = 7,21$; $pK_{a3} = 12,32$; $pK_w = 14$;

- Tích số tan của CaF_2 là $3,4 \cdot 10^{-11}$, hằng số phân li HF là $7,4 \cdot 10^{-4}$. Tính độ tan của CaF_2 trong dung dịch có pH=3,3.

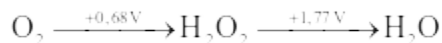
3. Dung dịch A chứa NH_3 0,2M; $Na_2C_2O_4$ 0,1M; Na_2SO_4 0,08M.

- Tính pH của dung dịch A.
- Thêm dần $CaCl_2$ vào dung dịch A vào 10ml dung dịch A đến C = 0,18M.
Tính $[C_2O_4^{2-}]$, $[SO_4^{2-}]$, $[Ca^{2+}]$? (Coi như thể tích dung dịch không thay đổi không đáng kể)
Cho pK_a : NH_4^+ (9,24); HSO_4^- (2,00); $H_2C_2O_4$ (1,25; 4,27)

$$pK_s: \text{CaSO}_4 (4,26); \text{CaC}_2\text{O}_4 (8,75); \quad {}^*\beta_{(\text{CaOH}^+)} = 10^{-12,6}$$

Câu 4: (4 điểm)

- Hòa tan hoàn toàn Fe_nO_m trong dung dịch H_2SO_4 đặc, nóng dư được dung dịch A_1 , khí B. Cho B vào dung dịch KMnO_4 được dung dịch A_2 . Cho dung dịch A_1 tác dụng với NaOH dư, lọc lấy kết tủa đem nung trong không khí đến khối lượng không đổi được chất rắn C_1 . Trộn C_1 với bột nhôm rồi nung ở nhiệt độ cao được hỗn hợp C_2 gồm 2 oxit, trong đó Fe_xO_y . Hòa tan hoàn toàn C_2 trong dung dịch HNO_3 loãng thu được khí NO.
- Viết phương trình phản ứng xảy ra.
- Cân bằng các phản ứng oxi hóa – khử theo phương pháp thăng bằng ion – electron.
- Dung dịch H_2O_2 3% được dùng để sát trùng trong y học, trạng thái bền của nó so sánh với O_2 và H_2O theo giản đồ sau:



- Hãy so sánh độ bền giữa các dạng oxi hóa – khử và từ đó cho biết cần lưu ý gì khi sử dụng dung dịch H_2O_2 .

$$\text{b. Tính } E^0_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} \text{ và } E^0_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$$

Câu 5: (4 điểm)

- Viết các phương trình hóa học của các phản ứng sau:
 - $\text{X}_1 + \text{X}_2 + \text{X}_3 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{S} + \text{NaOH} \text{ (đặc nóng)} \rightarrow$
 - $\text{HClO}_3 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 - $\text{Cl}_2 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- Sục khí Cl_2 vào dung dịch NaOH loãng thu được dung dịch A, hòa tan I_2 vào dung dịch NaOH loãng thu được dung dịch B (các thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng).
 - Viết phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra và cho nhận xét.
 - Nêu hiện tượng và viết phương trình hóa học các phản ứng xảy ra khi cho lần lượt các dung dịch hỗn hợp HCl và FeCl_2 , dung dịch Br_2 , H_2O_2 vào dung dịch A (không có Cl_2 dư).
- Hòa tan hoàn toàn 0,8120 gam một mẫu quặng sắt gồm FeO , Fe_2O_3 và 35% tạp chất trơ trong dung dịch HCl (dư), thu được dung dịch X. Sục khí SO_2 vào dung dịch X, thu được dung dịch Y. Dung dịch Y phản ứng vừa đủ với 22,21 ml dung dịch KMnO_4 0,10 M. Mặt khác, hòa tan hết 1,2180 gam mẫu quặng trên trong dung dịch HCl (dư) rồi thêm ngay dung dịch KMnO_4 0,10 M vào dung dịch thu được cho đến khi phản ứng xảy ra hoàn toàn, thì hết 15,26 ml dung dịch KMnO_4 0,10 M.
 - Viết phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra.
 - Tính thể tích SO_2 (ở điều kiện tiêu chuẩn) đã dùng và thành phần phần trăm theo khối lượng của FeO , Fe_2O_3 có trong mẫu quặng.

TRƯỜNG THPT CHUYÊN TRẦN HƯNG ĐẠO – BÌNH THUẬN**Câu 1: (4 điểm)**

- Vì thori phân hủy phóng xạ theo phản ứng bậc 1 nên chu kỳ bán hủy được tính theo biểu thức:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad \text{hay} \quad k = \frac{0,693}{t_{1/2}}$$

$$\text{Vậy hằng số tốc độ} \quad k = \frac{0,693}{1,39 \cdot 10^{10} \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600} = 1,58 \cdot 10^{-18} \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

Trong 264 gam ThO_2 tinh khiết chứa $6,022 \cdot 10^{22}$ hạt ^{232}Th .

Vậy trong 1 gam ThO_2 tinh khiết chứa:

$$\frac{6,022 \cdot 10^{22} \cdot 1}{264} = 2,28 \cdot 10^{21} \text{ hạt } ^{232}\text{Th}.$$

Tốc độ phân hủy của Th (trong ThO_2) được biểu diễn bằng biểu thức:

$$v = -\frac{dN}{dt} = kN$$

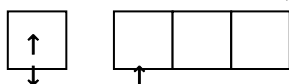
Do vậy số hạt α bị bức xạ trong 1 giây bởi 1 gam thori đioxit tinh khiết sẽ là:

$$v = -\frac{dN}{dt} = 1,58 \cdot 10^{-18} \cdot 2,28 \cdot 10^{21} = 3,60 \cdot 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

Nghĩa là có $3,60 \cdot 10^3$ hạt α bị bức xạ trong 1 giây.

2.a. Với hợp chất hidro có dạng XH_3 nên X thuộc nhóm IIIA hoặc nhóm VA.

TH1: X thuộc nhóm IIIA, ta có sự phân bố e theo obitan:

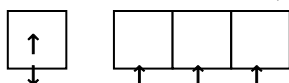


Vậy e cuối cùng có:

$$l=1, m=-1, m_s = +1/2. \text{ Mà } n+1+m+m_s=4,5 \rightarrow n=4$$

Cấu hình e nguyên tử: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$ (Ga)

TH2: X thuộc nhóm VA, ta có sự phân bố e theo obitan:



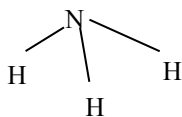
Vậy e cuối cùng có:

$$l=1, m=1, m_s = +1/2. \text{ Mà } n+1+m+m_s=4,5 \rightarrow n=2$$

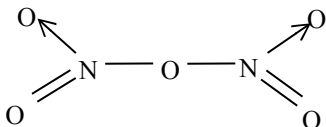
Cấu hình e nguyên tử: $1s^2 2s^2 2p^3$ (N)

b. Ở điều kiện thường XH_3 là chất khí nên nguyên tố phù hợp là Nitơ.

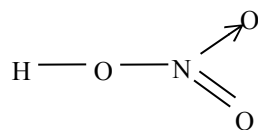
Công thức cấu tạo các hợp chất:



Nguyên tử N có trạng thái lai hoá sp^3 . Oxit cao nhất:

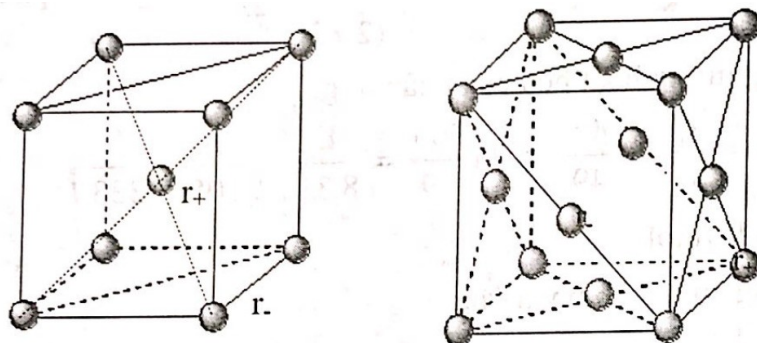


Nguyên tử N ở trạng thái lai hóa sp^2 . Hidroxit với hóa trị cao nhất:



Nguyên tử N ở trạng thái lai hóa sp^2 .

3.



Mạng lập phương tâm khối (a)

Mạng lập phương tâm diện (b)

* Theo hình vẽ mạng lập phương tâm khối (a) ta có:

$$2r_+ + 2r_- = a\sqrt{3} \Rightarrow a = \frac{2}{\sqrt{3}}(r_+ + r_-)$$

Mặt khác muốn đạt được sự cực tiểu về năng lượng thì phải có điều kiện:

$$2r_- \leq a \Leftrightarrow 2r_- \leq \frac{2}{\sqrt{3}}(r_+ + r_-) \Rightarrow \frac{r_+}{r_-} \geq 0,732 \quad (1)$$

* Theo hình vẽ mạng lập phương tâm diện (b) ta có:

$$2r_+ + 2r_- = a\sqrt{2} \Rightarrow a = \frac{2}{\sqrt{2}}(r_+ + r_-)$$

Mặt khác muốn đạt được sự cực tiểu về năng lượng thì phải có điều kiện:

$$2r_- \leq a \Leftrightarrow 2r_- \leq \frac{2}{\sqrt{2}}(r_+ + r_-) \Rightarrow \frac{r_+}{r_-} \geq 0,414 \quad (2)$$

$$\frac{r_+}{r_-}$$

Dựa vào tỉ số $\frac{r_+}{r_-}$ ở (1) và (2) ta lập được tỉ số tương ứng từ thực nghiệm:

$$\frac{r_{\text{Mg}^{2+}}}{r_{\text{O}^{2-}}} = \frac{0,65}{1,45} = 0,448$$

Đối với MgO:

$\Rightarrow$ MgO có mạng lập phương tâm diện.

$$\frac{r_{\text{Cs}^+}}{r_{\text{I}^-}} = \frac{1,67}{2,19} = 0,762 \Rightarrow$$

Đối với CsI:

CsI có mạng lập phương tâm khối.

Câu 2: (4 điểm)

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

1. a. Áp dụng công thức:

Mặt khác:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \Rightarrow \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{t_1}{t_2} \Rightarrow t_2 = t_1 \cdot \frac{1}{\frac{60-32}{(2,83)^{\frac{10}{10}}}} \Rightarrow t_2 = 49 \text{ phut}$$

b. Tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{t_1}{t_2} = \frac{906}{49} \Rightarrow \ln \frac{906}{48} = \frac{E_a}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{305} - \frac{1}{333} \right)$$

$$E_a = 88 \text{ kJ/mol}$$

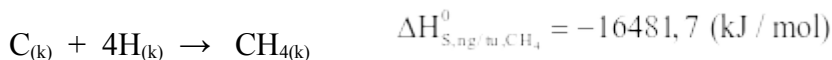
c. Tính hằng số tốc độ phản ứng:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \Rightarrow k_1 = \frac{1}{906.0,050} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{ph}^{-1} \quad (\text{à } 32^\circ\text{C})$$

$$k_2 = \frac{1}{49,0,050} = 4,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{ph}^{-1}$$



Lấy (1) – [(2) + 2.(3)] ta được:



⇒ Năng lượng liên kết trung bình của liên kết C – H là:

$$\frac{1}{4}(-1648, 7) = -412,175 \text{ (J/ mol)}$$



Lấy (4) – [2.(2) + 3.(3)] ta được:

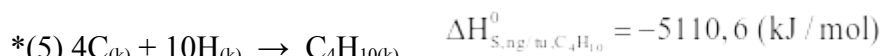


Coi E_{C-H} trong CH_4 và C_2H_6 như nhau thì:

$$E_{C-C} = -2800,75 - 6(-412,175) = -327,7 \text{ (kJ/mol)}$$

*Coi E_{C-H} ; E_{C-C} trong các chất CH_4 và C_2H_6 , C_4H_{10} đều như nhau thì:

$$\Delta H_{S,ng/m,C_4H_{10}}^0 = 3E_{C-C} + 10E_{C-H} - 3 \cdot (-327,7) + 10 \cdot (-412,75) = -5110,6 \text{ (kJ / mol)}$$



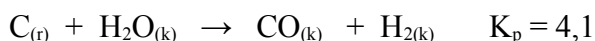
Lấy $(2).4 + (3).5 + (5)$ ta được:



* Kết quả thu được chỉ là gần đúng do đã coi $E_{LK(C-H)}$; $E_{LK(C-C)}$ trong mọi trường hợp là như

nhau. Và vì vậy sẽ không tính rõ ΔH_s^0 của các đồng phân khác nhau.

$$P_{H_2O(k)}^0 = n \frac{RT}{V} = 3 \cdot \frac{0,082 \cdot 1000}{10} = 24,6 \text{ (atm)}$$



Ban đầu: 24,6

Cân bằng: $24,6 - x$ x x

$$K_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{H_2O}} = \frac{x^2}{24,6 - x} = 4,1$$

Ta có:

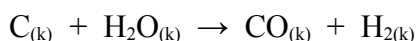
$$\Rightarrow x^2 + 4,1x - 100,86 = 0 \Rightarrow x = 8,2 \text{ (atm)}$$

$$\alpha = \frac{x}{P_{H_2O}^2} = \frac{8,2}{24,6} = 0,333$$

Độ chuyển hóa

b) Tăng thể tích bình lên 100 lít

$$P_{H_2O} + P_{CO} + P_{H_2} = n_{n^2} \cdot \frac{0,082 \cdot 1000}{100} = 0,82 n_{n^2}$$



Ban đầu: 3mol

Cân bằng 3- x x x

$$n_{n^2} = 3 - x + 2x = 3 + x \Rightarrow P_T = 0,82 (3 + x)$$

$$P_{CO} = P_{H_2} = \frac{x}{3 + x} \cdot P_T = 0,82 x;$$

$$P_{H_2O} = \frac{3 - x}{3 + x} \cdot P_T = 0,82 (3 - x)$$

$$\Rightarrow K_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{H_2O}} = \frac{(0,82)^2 \cdot x^2}{0,82 (3 - x)} = 4,1$$

$$x^2 = 15 - 5 \Leftrightarrow x^2 + 5x - 15 = 0 \Rightarrow x = 2,11 \text{ (mol)} > 2$$

$\Rightarrow$ Khi tăng lên 100 lít, cân bằng đã bị phá vỡ

$\Rightarrow$ Số mol khí trong bình:

$$n_{CO} = n_{H_2} = 2 \text{ mol} ; \quad n_{H_2O} = 1 \text{ mol}$$

$$P_T = 5 \cdot \frac{0,082 \cdot 1000}{1000} = 4,1 \text{ (atm)}$$

Câu 3: (4 điểm)

$$pH_A = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = 4,68$$

1. a. Dung dịch A:

$$pH_B = \frac{pK_{a3} + pK_{a2}}{2} = 9,765$$

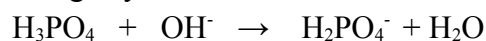
Dung dịch B:

Dung dịch C: $[H^+] = 0,01M \Rightarrow pH_C = 2$

Chất chỉ thị hợp nhất là metyl đỏ, khi đó: dung dịch C có màu đỏ; dung dịch A có màu da cam; dung dịch B có màu vàng.

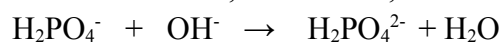
b. Nồng độ ban đầu của NaOH 0,015M; H_3PO_4 0,01M

Phản ứng xảy ra:



$$0,01 \quad \quad 0,015$$

$$- \quad \quad 0,015 \quad \quad 0,01$$



$$0,01 \quad \quad 0,005$$

$$5 \cdot 10^{-3} \quad - \quad \quad 5 \cdot 10^{-3}$$

Dung dịch thu được là một dung dịch đệm có dạng axit và bazơ liên hợp cùng nồng độ mol.

Do đó: $\text{pH}_X = \text{pK}_{a2} = 7,21$.

Hiện tượng: dung dịch chuyển từ màu đỏ sang màu tím.



Goi độ tan của CaF_2 trong dung dịch axit là $s(\text{M})$.

Ta có: $C_{F^-} = 2s = [F^-] + [HF]$

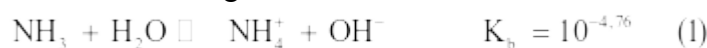
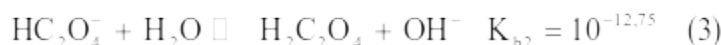
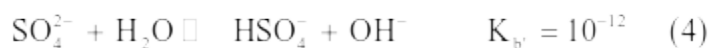
$$\Rightarrow 2s = F^- + \frac{[F^-] \cdot [H^+]}{K_a} \Rightarrow 2s = [F^-] \cdot \frac{K_a + [H^+]}{K_a} \Rightarrow [F^-] = \frac{2s \cdot K_a}{K_a + [H^+]}$$

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = 3,4 \cdot 10^{-11} \Rightarrow \frac{s \cdot 4s^2 \cdot K_a^2}{(K_a + [H^+])^2} = 3,4 \cdot 10^{-11}$$

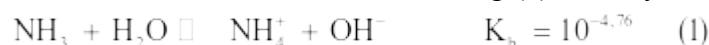
Ta có:

Thay K_a , $[H^+] = 10^{-3.3} \rightarrow s = 2,88.10^{-4}M$

3. a. Xét các cân bằng:



Do $K_b \gg K_{b1} \gg K_{b2}$, K_b , nên cân bằng (1) là chủ yếu



C 0,2

0,2-x	x	x
-------	---	---

$$\frac{x^2}{(0,2-x)} = 10^{-4,76} \Rightarrow x = 1,856 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \text{pH} = 11,27.$$

b. Dung dịch A: NH_3 (0,2M); $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (0,1M); SO_4^{2-} (0,08M)

Xét điều kiện hình thành kết tủa:

$$C_{Ca^{2+}} \geq \frac{K_s(CaSO_4)}{C_{SO_4^{2-}}} = 6,87 \cdot 10^{-4}$$

Muốn có $\downarrow \text{CaSO}_4$:

$$C_{Ca^{2+}} \geq \frac{K_s(CaC_2O_4)}{C_{C_2O_4^{2-}}} = 10^{-7.75}$$

Muốn có $\downarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$:

Vậy $\downarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$ xuất hiện trước.

Các phản ứng xảy ra: $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$

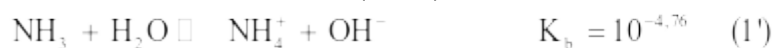
0,18 0,1

Còn	0,08	-
-----	------	---

$$\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CaSO}_4$$

0,08 0,08

Còn - -

TPGH: CaC_2O_4 , CaSO_4 , NH_3 (0,2M)



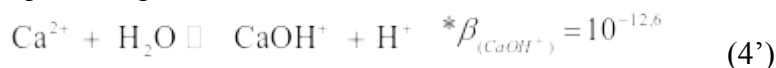
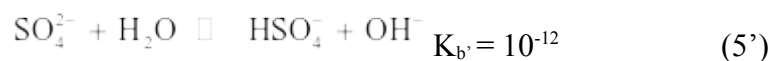
So sánh $K_{s1} \gg K_{s2} \Rightarrow$ Cân bằng (1') và (2') là chủ yếu.

Cân phân (1') đó xét ở phần a: pH = 11,27

Xét cân bằng (2'):



Các quá trình phụ:



Do môi trường bazơ (pH = 11,27) nên có thể bỏ qua cân bằng nhận proton của SO_4^{2-} (cân bằng (5'))

Vậy $S = [\text{SO}_4^{2-}]$

Và $S = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] = [\text{Ca}^{2+}] \cdot (1 + * \beta \cdot [\text{H}^+]^{-1})$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{S}{1 + * \beta \cdot [\text{H}^+]^{-1}} = \frac{S^2}{1 + * \beta \cdot [\text{H}^+]^{-1}}$$

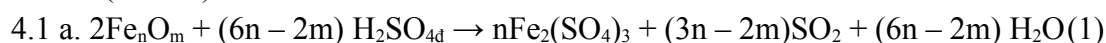
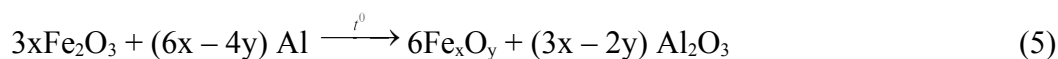
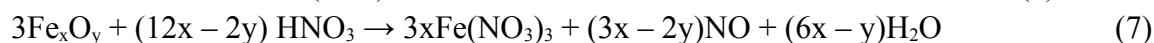
Vậy $K_{s1} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$

Thay $[\text{H}^+] = 10^{11,27}$, $* \beta$, K_{s1} ta tính được $S = 7,6 \cdot 10^{-3}$

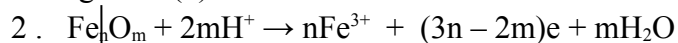
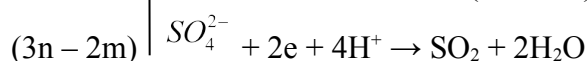
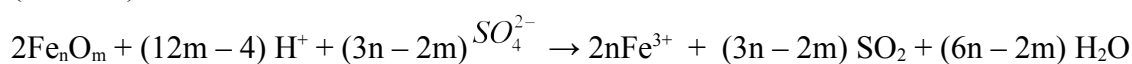
Kết quả: $[\text{SO}_4^{2-}] = S = 7,6 \cdot 10^{-3}$; $[\text{Ca}^{2+}] = 7,25 \cdot 10^{-3}$

$$\frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{K_{s2}}{[\text{Ca}^{2+}]} = 2,45 \cdot 10^{-7}$$

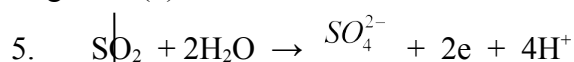
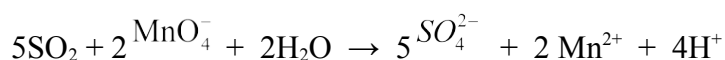
Câu 4: (4 điểm)



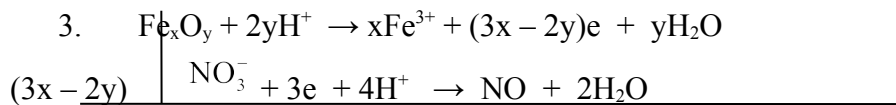
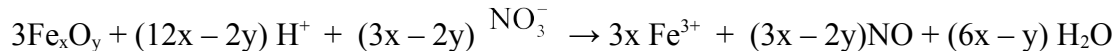
b. Phương trình (1):



Phương trình (2):

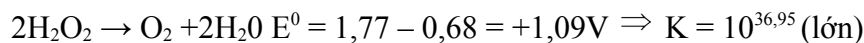


Phương trình (8):



4.2. a. Vì $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2}^0 < E_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0$ nên tính oxi hóa H_2O_2 mạnh hơn O_2 và tính khử H_2O_2 mạnh hơn H_2O

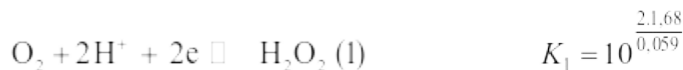
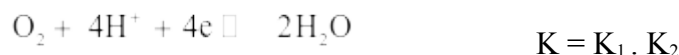
Phản ứng tự xảy ra:



Vậy H_2O_2 là dạng kém bền so với 2 dạng O_2 và H_2O

*Lưu ý: Khi sử dụng xong phải đậy nắp ngay

b. Tính $E_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^0$



$$K = 10^{\frac{2 \cdot (0,68 + 1,77)}{0,059}} = 10^{\frac{4 \cdot E_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^0}{0,059}}$$

$$\Rightarrow E_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^0 = \frac{1}{2}(0,68 + 1,77) = +1,225\text{V}$$

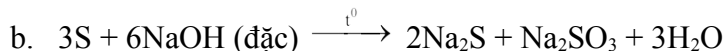
+ Tính $E_{\text{O}_2, \text{OH}^-}^0$:



$$\Rightarrow E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = (1,225 - \frac{56 \cdot 0,059}{4}) = +0,399\text{V}$$

Câu 5: (4 điểm)

1.



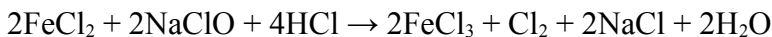
Trong môi trường kiềm tồn tại cân bằng: $3\text{XO}^- \rightleftharpoons 2\text{X}^- + \text{XO}_3^-$

Ion ClO^- phân hủy rất chậm ở nhiệt độ thường và phân hủy nhanh khi đun nóng, ion IO^- phân hủy ở tất cả các nhiệt độ.

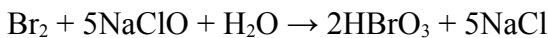
b. Các phương trình hóa học:

Ion ClO^- có tính oxi hóa rất mạnh, thể hiện trong các phương trình hóa học:

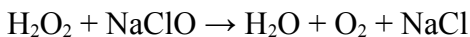
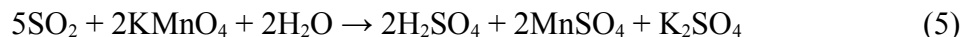
- Khi cho dung dịch FeCl_2 và HCl vào dung dịch A có khí vàng lục thoát ra và dung dịch từ không màu chuyển sang màu vàng nâu:



- Khi trong dung dịch Br_2 vào dung dịch A, dung dịch brom mất màu:



- Khi cho H_2O_2 vào dung dịch A, có khí không màu, không mùi thoát ra:



(Lượng HCl dùng để hòa tan quặng không được cho quá dư, chỉ đủ để làm môi trường cho phản ứng (4))

b. Từ (1) và (4) ta có:

$$n_{\text{FeO (trong 1,2180 gam mẫu)}} = n_{\text{Fe}^{2+}} = 5 \cdot n_{\text{MnO}_4^-} = 5 \cdot 0,1015 \cdot 26 \cdot 10^{-3} = 7,63 \cdot 10^{-3} \text{ (mol)}$$

$$\rightarrow n_{\text{FeO (trong 0,8120 gam mẫu)}} = \frac{7,63 \cdot 10^{-3} \cdot 0,8120}{1,2180} = 5,087 \cdot 10^{-3} \text{ (mol)}$$

$$\rightarrow m_{\text{FeO (trong 0,8120 gam mẫu)}} = 72 \cdot 5,087 \cdot 10^{-3} = 0,3663 \text{ (mol)}$$

$$\text{Và } m_{\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (trong 0,8120 gam mẫu)}} = 0,8120 \cdot 0,65 - 0,3663 = 0,1615 \text{ (g)}$$

$$\rightarrow n_{\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (trong 0,8120 gam mẫu)}} = \frac{0,1615}{160} \approx 1,01 \cdot 10^{-3} \text{ (mol)}$$

Tương tự, từ (3) và (5) ta có: $\sum n_{\text{SO}_2} = n_{\text{SO}_2(3)} + n_{\text{SO}_2(5)}$

$$\text{Trong đó: } n_{\text{SO}_2(3)} = \frac{1}{2} \cdot n_{\text{FeCl}_3} \text{ (trong 0,8120 gam mẫu)}$$

$$= n_{\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (trong 0,8120 gam mẫu)}} = 1,01 \cdot 10^{-3} \text{ (mol)}$$

$$n_{\text{SO}_2(5)} = \frac{5}{2} n_{\text{MnO}_4^-(5)} = \frac{5}{2} \left(\sum n_{\text{MnO}_4^-} - \frac{1}{5} \sum n_{\text{Fe}^{2+}} \right)$$

$$\text{Với } \sum n_{\text{Fe}^{2+}} = n_{\text{FeO (trong 0,8120 gam mẫu)}} + 2 \cdot n_{\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (trong 0,8120 gam mẫu)}}$$

$$\rightarrow n_{\text{SO}_2(5)} = \frac{5}{2} \left(\sum n_{\text{MnO}_4^-} - \frac{1}{5} (n_{\text{FeO (trong 0,8120 gam mẫu)}} + 2 \cdot n_{\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (trong 0,8120 gam mẫu)}}) \right)$$

$$\rightarrow n_{\text{SO}_2(5)} = \frac{5}{2} \left(0,1015 \cdot 22,21 \cdot 10^{-3} - \frac{1}{5} (5,087 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 1,01 \cdot 10^{-3}) \right) \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ (mol)}$$

$$\text{Vậy: } \sum n_{\text{SO}_2} = 3,01 \cdot 10^{-3} \text{ (mol)} \rightarrow V_{\text{SO}_2} = 22,4 \cdot 3,01 \cdot 10^{-3} = 0,0674 \text{ (lit)}$$

$$\% \text{FeO} = \frac{0,3663}{0,8120} \cdot 100 = 45,11\%$$

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = 65\% - 45,11\% = 19,89\%$$

TRƯỜNG THPT CHUYÊN NGUYỄN DU – ĐẮL LAWK

Câu 1: (4 điểm)

- Cho các phân tử XeF_2 , XeF_4 , XeOF_4 .
 - Viết công thức cấu tạo Li – uy (Lewis) cho từng phân tử.
 - Dự đoán cấu trúc hình học của các phân tử đó.
 - Hãy cho biết kiểu lai hóa của nguyên tử trung tâm trong mỗi phân tử trên.
 - Cho kim loại A tồn tại ở cả 2 dạng lập phương tâm khối và lập phương tâm diện. Khi A tồn tại ở dạng lập phương tâm khối thì khối lượng riêng của A là 15g/cm^3 . Hãy tính khối lượng riêng của A ở dạng lập phương tâm diện. Cho rằng bán kính của A như nhau trong cả 2 loại tinh thể.
 - Một trong các chuỗi phân hủy phóng xạ tự nhiên bắt đầu với ${}^{238}_{92}\text{U}$ và kết thúc bằng đồng vị bền ${}^{206}_{82}\text{Pb}$.
 - Tính số phân hủy của α và β xảy ra trong toàn chuỗi.
 - Tính năng lượng được giải phóng trong toàn chuỗi.
 - Trong một mẫu đá chứa $13,33\mu\text{g } {}^{238}_{92}\text{U}$ và $3,09\mu\text{g } {}^{206}_{82}\text{Pb}$. Tính tuổi của mẫu đá, biết $t_{1/2}=4,51.10^9$ năm.
- Biết: ${}^4_2\text{He} = 4,0026\text{u}$, ${}^{206}_{82}\text{Pb} = 205,9744\text{u}$, ${}^{238}_{92}\text{U} = 238,0508\text{u}$, $1\text{u} = 931,5 \text{ MeV}/c^2$.

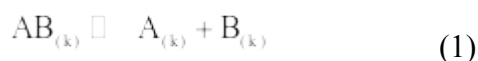
Câu 2: (4 điểm)

- Tính nhiệt tạo thành FeCl_2 (rắn) biết:

$\text{Fe(r)} + 2\text{HCl(đd)} \rightarrow \text{FeCl}_2(\text{đd}) + \text{H}_2(\text{k})$	$\Delta H_1 = -21,00 \text{ Kcal}$
$\text{FeCl}_2(\text{r}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeCl}_2(\text{đd})$	$\Delta H_2 = -19,5 \text{ Kcal}$
$\text{HCl(k)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl(đd)}$	$\Delta H_3 = -17,5 \text{ Kcal}$
$\text{H}_2(\text{k}) + \text{Cl}_2(\text{k}) \rightarrow 2\text{HCl(k)}$	$\Delta H_4 = -44,48 \text{ Kcal}$

Ký hiệu (r): rắn; (k): Khí; (đd): dung dịch

- Trong bình kín ở nhiệt độ T, áp suất 2 atm có cân bằng sau:



Giả thiết các khí đều là khí lí tưởng.

- Thiết lập biểu thức liên hệ giữa hằng số cân bằng K_p với độ chuyển hóa α và áp suất chung P.
- Xác định K_p , K_C , K_x và ΔG^0 của phản ứng (1) ở 350°C nếu biết $\alpha = 0,98$.
- Xác định ΔH , ΔS của phản ứng (1) ở 350°C . Cho biết ở 400°C có $K_p = 54,4$
- Độ phân li α thay đổi như thế nào khi P từ 2 atm giảm còn 0,8 atm? Sự thay đổi đó có phù hợp với nguyên lí chuyển dịch cân bằng Losatolie không?

Câu 3: (4 điểm)

- Một dung dịch X gồm hỗn hợp HNO_3 0,001M và H_3PO_4 0,001M.
 - Tính pH của dung dịch X.
 - Thêm 50 ml dung dịch NaOH 0,002M vào 50ml dung dịch X thu được dung dịch Y. Tính pH của dung dịch Y.

Biết các hằng số axit của H_3PO_4 lần lượt là:

$$\text{pK}_{a1} = 2,15; \text{pK}_{a2} = 7,21; \text{pK}_{a3} = 12,32;$$

- Dung dịch X gồm Na_2S 0,010M, KI 0,060M, Na_2SO_4 0,050M.
 - tính pH của dung dịch X.
 - Thêm dần $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ vào dung dịch X cho đến nồng độ 0,090M thì thu được kết tủa A và dung dịch B.

- Cho biết thành phần hóa học của kết tủa A và dung dịch B.
- Tính nồng độ các ion trong dung dịch B (không kể sự thủy phân của các ion, coi thể tích dung dịch không thay đổi khi thêm $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Cho pK axit: H_2S $\text{pK}_{a1} = 7,00$; $\text{pK}_{a2} = 12,90$; HSO_4^- $\text{pK} = 2,00$;

Tính số tan: $\text{PbS} = 10^{-26}$; $\text{PbSO}_4 = 10^{-7,8}$; $\text{PbI}_2 = 10^{-7,6}$.

Câu 4: (4 điểm)

1. Cho giản đồ thế khử chuẩn Mn trong môi trường axit:



- Tính thế khử chuẩn của cặp: $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-}$ và $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{2+}$
- Hãy cho biết các tiểu phân nào không bền với sự dị phân. Hãy tính hằng số cân bằng của các phản ứng dị phân đó.
- a. Hãy biểu diễn sơ đồ pin, tính sức điện động của pin và viết phương trình phản ứng xảy ra trong pin (khi hoạt động) được tạo thành từ các cặp điện cực $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ và $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ ở điều kiện tiêu chuẩn.
- b. Tính nồng độ các ion còn lại trong dung dịch khi pin ngừng hoạt động. Giả sử nồng độ ban đầu của ion có trong dung dịch làm điện cực pin đều bằng 0,010M (Bỏ qua quá trình thủy phân của các ion).

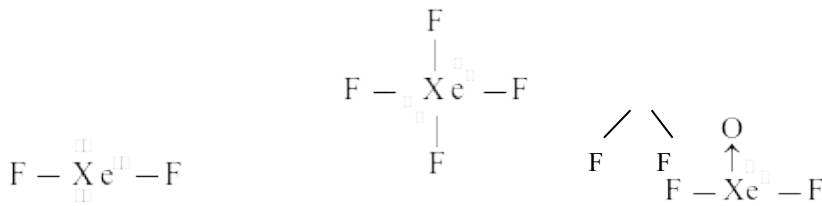
Cho $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771\text{V}$, $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337\text{V}$, $\frac{RT}{F} = 0,059$ tại 25°C

Câu 5: (4 điểm)

- X là hợp chất tạo bởi kim loại M và lưu huỳnh. Hòa tan hoàn toàn 24 gam X trong dung dịch H_2SO_4 đặc, nóng dư thì thu được dung dịch A và 33,6 lít khí E duy nhất (ở đktc). Cho dung dịch NaOH dư vào A thì thấy tạo thành 21,4 gam kết tủa. Xác định công thức phân tử X?. (Cho S = 32; O = 16; H = 1; Cu = 64; Al = 27; Fe = 56; Ag = 108; Mg = 24; Cb = 112)
- Chất lỏng A trong suốt, không màu; về phần khối lượng, A có chứa 8,3% hydro; 59,0% oxi còn lại là clo; khi đun nóng A đến 110°C thấy tách ra khí X đồng thời khối lượng giảm đi 16,8% khi đó chất lỏng A trở thành chất lỏng B. Khi làm lạnh A ở dưới 0°C , thoát đầu tách ra tinh thể Y không chứa clo, còn khi làm lạnh chậm ở nhiệt độ thấp hơn nữa sẽ tách ra tinh thể Z chứa 65% clo về khối lượng. Khi làm nóng chảy tinh thể Z có thoát ra khí X. Cho biết công thức và thành phần khối lượng của A, B, X, Y, Z.

Câu 1: (4 điểm)

1.a. Công thức cấu tạo Li-uy (Lewis):



b. Cấu trúc hình học:

XeF_2 : Thẳng

XeF_4 : vuông phẳng

XeOF_4 : tháp vuông

c. Kiểu lai hóa của nguyên tử trung tâm

Xe: XeF_2 : sp^3d

XeF_4 : sp^3d^2

XeOF_4 : sp^3d^2

2. Một ô mạng lập phương tâm khối:

- Cạnh $a_1 = 4r / \sqrt{3}$

- Khối lượng riêng $d_1 = 15\text{g/cm}^3$

- Số đơn vị nguyên tử: $n_1 = 8 \cdot 1/8 + 1 = 2$

• Một ô mạng lập phương tâm diện:

- Cạnh $a_2 = 2r / \sqrt{2}$

- Khối lượng riêng $d_2 (\text{g/cm}^3)$

- Số đơn vị nguyên tử: $n_2 = 8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$

• $d = nM / (N_A \cdot V)$; $V = a^3$

Do đó: $d_1 : d_2 = (n_1 \cdot a_1^3) : (n_2 \cdot a_2^3) = [2 \cdot (4r / \sqrt{3})^3] : [4 \cdot (2r / \sqrt{2})^3] = 0,919$

$\Rightarrow d_2 = 16,32 \text{ g/cm}^3$

3.a. – Gọi x, y lần lượt là số phân hủy α và β trong toàn chuỗi.

- Ta có phản ứng tổng quát: ${}_{92}^{238}\text{U} \rightarrow {}_{82}^{206}\text{Pb} + x {}_2^4\text{He} + y {}_{-1}^0\text{e}$

- Áp dụng định luật bảo toàn điện tích và bảo toàn số khối ta có:

$$\begin{cases} 4x + 206 = 238 \\ 2x - y + 82 = 93 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x = 8 \\ y = 6 \end{cases}$$

Vậy có 8 phân tử α và 6 phân tử β trong toàn chuỗi.

b. ${}_{92}^{238}\text{U} \rightarrow {}_{82}^{206}\text{Pb} + 8 {}_2^4\text{He} + 6 {}_{-1}^0\text{e}$

Năng lượng giải phóng trong toàn chuỗi

$$W = (m_{{}_{92}^{238}\text{U}} - m_{{}_{82}^{206}\text{Pb}} - 8m_{{}_2^4\text{He}}) \cdot c^2$$

$$= (238,0508 - 205,9744 - 8 \cdot 4,0026) \cdot 931,5 = 51,7914 \text{ MeV}$$

c. Tính tuổi của mẫu đá: ${}_{92}^{238}\text{U} \rightarrow {}_{82}^{206}\text{Pb} + x {}_2^4\text{He} + y {}_{-1}^0\text{e}$

$$\frac{m_{{}_{238}\text{U}}}{M_{{}_{238}\text{U}}} = \frac{m_{{}_{206}\text{Pb}}}{M_{{}_{206}\text{Pb}}}$$

- Từ phương trình ta có tỉ lệ:

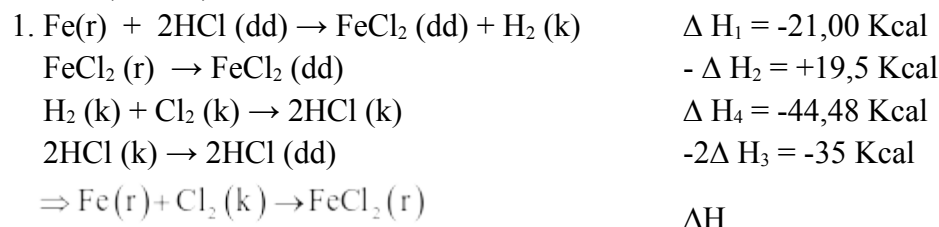
$$\Rightarrow m_{^{238}\text{U phân ứng}} = \frac{m_{^{210}\text{Pb}}}{M_{^{210}\text{Pb}}} \cdot M_{^{238}\text{U}} = \frac{3,09}{205,9744} \cdot 238,0508 = 3,57 \mu\text{g}$$

$$\Rightarrow m_{^{238}\text{U ban đầu}} = 13,33 + 3,57 = 16,90 \mu\text{g}$$

Ta có: $\ln \frac{N_0}{N} = \ln \frac{m_0}{m} = k \cdot t$ (m_0 : khối lượng $^{238}_{92}\text{U}$ ở thời điểm ban đầu, m : khối lượng $^{238}_{92}\text{U}$ ở thời điểm đang xét)

$$\Rightarrow t = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln \frac{m_0}{m} = \frac{4,51 \cdot 10^9}{\ln 2} \cdot \frac{16,90}{13,33} \Rightarrow t = 1,544 \cdot 10^9 \text{ (năm)}$$

Câu 2: (4 điểm)



Cộng theo vế ta được:

$$\Delta H = -21 + 19,5 - 44,48 - 35 = -80,98 \text{ Kcal}$$

2.a. Gọi a là số mol AB tại thời điểm ban đầu



Ban đầu: $a \quad 0 \quad 0$

Cân bằng: $a(1-\alpha) \quad \alpha a \quad \alpha a$

Từ (2), ta có:

+ Tổng số mol tại cân bằng hóa học là $a(1-\alpha)$.

$$K_p = \frac{P_A P_B}{P_{AB}}$$

+ Hằng số cân bằng

Trong đó $P_i = x_i \cdot P$ (P_i là áp suất riêng phần, P là áp suất toàn phần của hệ, x_i là phần mol), Thay P_i vào (1), ta được:

$$K_p = \frac{\frac{\alpha a}{a(1+\alpha)} \cdot P \cdot \frac{\alpha a}{a(1+\alpha)} \cdot P}{\frac{a(1+\alpha)}{a(1+\alpha)} \cdot P} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot P \quad (I)$$

b. Thay $\alpha = 0,98$; $P = 2 \text{ atm}$ ta được $K_p = 48,51$

$$K_c = K_p / (RT)^{\Delta n}; K_x = K_p / P^{\Delta n} \quad \text{với } \Delta n = 1 + 1 - 1 = 1$$

Thay số thu được

$$K_c = 0,9496; K_x = 24,255$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = -20106,101 \text{ (J/mol)}$$

c. Theo phương trình của Van-Hop, ta có

$$\ln \frac{K_{p(T_1)}}{K_{p(T_2)}} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

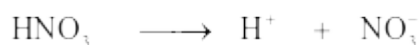
$$\text{Thay số ta được } \Delta H = 7989,245 \text{ (J/mol)}$$

$$\text{Mặt khác ta có, } \Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ nên } \Delta S = 45,097 \text{ (J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

d. Khi $P = 0,8 \text{ atm}$, theo công thức (I), K_p không thay đổi, $\alpha = 0,992$, phù hợp với nguyên lý chuyển dịch cân bằng Losatolie.

Câu 3: (4 điểm)

1.a. Tính pH của dung dịch X



$$0,001\text{M} \quad 0,001\text{M}$$



Do $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$ và K_w nên cân bằng (1) chủ yếu



$$\text{Co:} \quad 0,001\text{M} \quad 0,001\text{M}$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4]: \quad 0,001-x \quad 0,001+x \quad x$$

$$\frac{x(0,001+x)}{0,001-x} = 10^{-2,15}$$

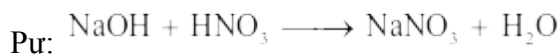
Theo ĐLTĐKL ta có:

$$\Rightarrow x = 7,975 \cdot 10^{-4} \Rightarrow [\text{H}^+] = 0,001 + 7,975 \cdot 10^{-4} = 1,7975 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

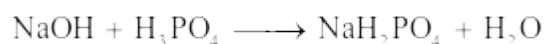
$$\text{Vậy pH của dung dịch X} = 2,75$$

b. Tính pH của dung dịch Y

Tính lại nồng độ: $C_{\text{NaOH}} = 0,001\text{M}$; $C_{\text{HNO}_3} = 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$; $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$

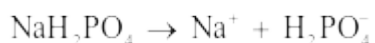
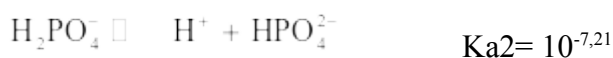
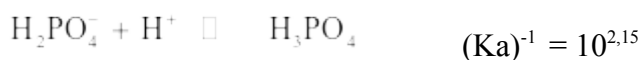


$$5 \cdot 10^{-4} \quad 5 \cdot 10^{-4}$$



$$5 \cdot 10^{-4} \quad 5 \cdot 10^{-4} \quad 5 \cdot 10^{-4}$$

DD Y: $\text{NaH}_2\text{PO}_4: 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$



Điều kiện proton mức không: H_2PO_4^- , H_2O

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] - [\text{H}_3\text{PO}_4]$$

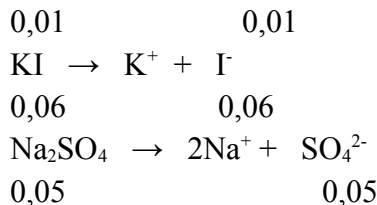
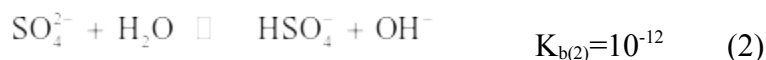
$$h = K_w / h + K_{a2} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{h} - (K_{a1})^{-1} \cdot h \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

$$\Rightarrow h = \sqrt{\frac{K_{a2}[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + K_w}{1 + (K_{a1})^{-1}[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}}$$

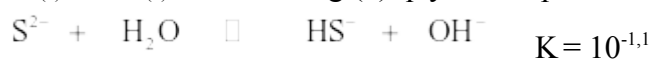
Coi gần đúng: $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

$$\Rightarrow h = \sqrt{\frac{K_{a2} \cdot [H_2PO_4^-] >> K_w}{1 + 10^{2,15} \cdot 5 \cdot 10^{-4}}} = 5,367 \cdot 10^{-6} \Rightarrow \text{pH của dd Y} = 5,27$$

2.a. Tính pH của dung dịch $Na_2S \rightarrow 2 Na^+ + S^{2-}$



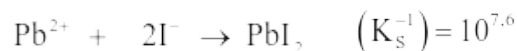
$K_{b(1)} >> K_{b(2)}$ nên cân bằng (1) quyết định pH của dung dịch:



$$\frac{x^2}{0,01-x} = 10^{-1,1} \rightarrow x^2 + 0,0794x - 10^{-3,1} = 0 \rightarrow x = 8,94 \cdot 10^{-3}$$

$$\rightarrow [OH^-] = 8,94 \cdot 10^{-3} \rightarrow \text{pH} = 11,95$$

b. $Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS \downarrow$



Thành phần hỗn hợp: $\downarrow A$: PbS , $PbSO_4$, PbI_2

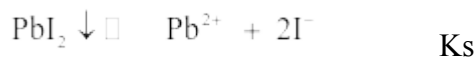
Dung dịch B: K^+ 0,06M Na^+ 0,12M

Ngoài ra còn có các ion Pb^{2+} ; SO_4^{2-} ; S^{2-} do kết tủa tan ra.

$$\text{Độ tan của } PbI_2: \sqrt[3]{10^{-7,6} / 4} = 10^{-2,7} \quad PbSO_4: S = \sqrt[3]{10^{-7,8} / 4} = 10^{-3,9}$$

$$PbS: S = \sqrt{10^{-26}} = 10^{-13}$$

Bởi vì độ tan của PbI_2 là lớn nhất nên cân bằng chủ yếu trong dung dịch là cân bằng tan của PbI_2 .



Do đó $[Pb^{2+}] = 10^{-4,7} = 2 \cdot 10^{-3}M$ và $[I^-] = 4 \cdot 10^{-3}M$.

$$[SO_4^{2-}] = \frac{10^{-7,8}}{2 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-5,8} = 7,9 \cdot 10^{-6}M \ll [Pb^{2+}]$$

$$[S^{2-}] = \frac{10^{-26}}{2 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-24} \ll [Pb^{2+}]$$

Có nồng độ SO_4^{2-} , S^{2-} đều rất bé so với nồng độ Pb^{2+} , như vậy nồng độ Pb^{2+} do PbS và $PbSO_4$ tan ra là không đáng kể nên cách giải gần đúng trên là hoàn toàn chính xác.

Câu 4: (4 điểm)

1.a. Mỗi cặp oxi hóa khử tính đúng được

Thế khử chuẩn của cặp: $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-}$ và $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{2+}$



Lấy (2) trừ (1) ta có: $\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-} \quad (3)$

$$\Delta G_3^0 = \Delta G_2^0 - \Delta G_1^0$$

$$-FE_3^0 = -3FE_2^0 - (-2FE_1^0)$$

$$E_3^0 = +0,56\text{V}$$



Lấy (5) trừ (4) ta có: $\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} \quad (6)$

$$\Delta G_6^0 = \Delta G_5^0 - \Delta G_4^0$$

$$-FE_6^0 = -2FE_5^0 - (-FE_4^0)$$

$$E_6^0 = +1,5\text{V}$$

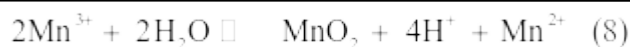
b. MnO_4^{2-} và Mn^{3+} không bền với sự dị phân.



$$\Delta G_7^0 = \Delta G_1^0 - \Delta G_3^0 = -2F\Delta E_7^0 = -3,42F < 0 \quad \text{nên phản ứng (7) tự diễn biến.}$$

$$\lg K_7 = \frac{2\Delta E_7^0}{0,059} = 57,966$$

$$K_7 = 9,25 \cdot 10^{57}$$

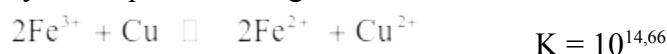


$$\Delta G_8^0 = \Delta G_6^0 - \Delta G_4^0 = -F\Delta E_8^0 = -0,56F < 0 \quad \text{nên phản ứng (8) tự diễn biến.}$$

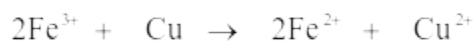
2.a. Sơ đồ pin: (-) Cu | Cu^{2+} (1M) || Fe^{3+} (1M), Fe^{2+} (1M) | Pt (+)

Sức điện động chuẩn của pin: $E_{\text{Pin}}^0 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,434\text{V}$

Phản ứng xảy ra khi pin hoạt động:

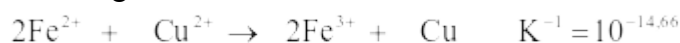


b. K rất lớn nên xem như phản ứng xảy ra hoàn toàn.



$$\begin{array}{cccc} C^0 & 0,01 & 0,01 & 0,01 \\ C^0 & & 0,02 & 0,015 \end{array}$$

Xét cân bằng:



$$\begin{array}{ccc} C^{0,02} & 0,015 & 0 \\ CB\ 0,02-2x & 0,015-x & 2x \end{array}$$

$$K_{CB} = K^{-1} = 10^{-14,66} = \frac{(2x)^2}{(0,02-2x)^2 \cdot (0,015-x)} = \frac{(2x)^2}{0,02^2 \cdot 0,015}$$

(do K_{CB} bé nên giả thiết $x \ll 0,02$)

$$X = 5,714 \cdot 10^{-11} \ll 0,02$$

$$[Fe^{3+}] = 2x = 1,189 \cdot 10^{-10} \quad [Fe^{2+}] = 0,02 - 2x = 0,02$$

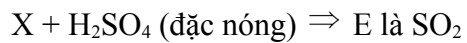
$$[Cu^{2+}] = 0,015 - 2x = 0,015$$

Câu 5:

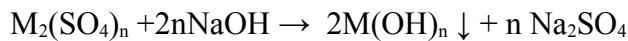
1. Đặt CT: M_xS_y số mol : a

$$(M \cdot x + 32 \cdot y)a = 24 \text{ (I)}$$

Phản ứng:



$$\begin{array}{ccc} & \frac{ax}{2} & \frac{a(nx + 6y)}{2} \\ a \text{ mol} & & \end{array}$$



$$\frac{ax}{2} \text{ mol}$$

$$ax \text{ mol}$$

$$\text{Ta có: } n_{SO_2} = 1,5 \Rightarrow a(nx + 6y) = 3 \text{ (II)}$$

$$m \downarrow = (M + 17n)ax = 21,4 \text{ (III)}$$

$$\text{Giải hệ (I), (II), (III): } ya = 0,4; nxa = 0,6; Mxa = 11,2$$

$$\Rightarrow \frac{M}{n} = \frac{53}{3}$$

n	1	2	3
M	/	/	56

$$ya = 0,4 \Rightarrow \frac{x}{y} = \frac{1}{2}$$

Vậy M là sắt Fe; $n = 3 \Rightarrow xa = 0,2$ mà

Vậy CT của X: FeS_2

2. Đặt tỉ lệ số nguyên tử H: O : Cl trong A là a: b : c.

$$\text{Ta có: } (8,3/1): (59/16): (32,7/35,5) = 8,3: 3,69: 0,92 = 9: 4: 1$$

$\Rightarrow$ Không tồn tại chất ứng với công thức H_9O_4Cl .

Tuy nhiên, do tỉ lệ H : O là 9 : 4 gần với tỉ lệ của các nguyên tố trong phân tử H_2O .

- Có thể suy ra chất lỏng A là dung dịch của HCl trong H_2O với tỉ lệ mol là 1 : 4 với

$$C\%_{HCl} = 36,5.100\% / (36,5 + 18.4) = 33,6\%$$

- Khi tăng nhiệt độ tan của khí, hợp chất X thoát ra từ A là khí hiđro clorua HCl.

- Do giảm HCl $\Rightarrow C\%_{HCl}$ còn lại $= (33,6 - 16,8).10\% / (100 - 16,8) = 20,2\%$

$\Rightarrow$ chất lỏng B là dung dịch HCl nồng độ 10,2%.

(Dung dịch HCl ở dưới $0^\circ C$ có thể tách ra tinh thể nước đá Y,

- Khi làm lạnh ở nhiệt độ thấp hơn tách ra tinh thể Z là $HCl.nH_2O$.

- Tinh thể Z có khối lượng mol phân tử là $35,5/0,65 = 54,5 \text{ g/mol} \Rightarrow$ thành phần tinh thể Z là $HCl.H_2O$

ĐỀ THI OLYMPIC TRUYỀN THỐNG 30/4 LẦN XXII – NĂM 2016

ĐỀ CHÍNH THỨC

Cho NTK: H=1, O=16, Na=23, Mg=24, S=32, K=39, Fe=56, Br=80, I=127

Câu 1: (4 điểm)

1. R là nguyên tố thuộc nhóm A, hợp chất với hiđro có dạng RH_3 . Electron cuối cùng trên nguyên tử R có tổng số lượng tử chính và số lượng tử từ bằng 3.

a. Hãy viết cấu hình electron của nguyên tử R.

b. Ở điều kiện thường, cho RH_3 là một chất khí. Viết công thức cấu tạo, dự đoán trạng thái lai hóa của nguyên tử nguyên tố trung tâm trong phân tử RH_3 , oxit cao nhất, hidroxit tương ứng R.

2. Giả sử có thể viết cấu hình electron của Ni^{2+} như sau:

- Cách 1: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8$

- Cách 2: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$

Áp dụng phương pháp gần đúng Slater hãy tính năng lượng electron của Ni^{2+} với mỗi cách viết trên (theo đơn vị eV). Cách viết nào phù hợp với thực tế? Vì sao?

3. Cho X, Y, R, A, B theo thứ tự là 5 nguyên tố liên tiếp trong bảng tuần hoàn, có tổng số đơn vị điện tích hạt nhân là 90 (X có số đơn vị điện tích hạt nhân nhỏ nhất).

a. Xác định số đơn vị điện tích hạt nhân của X, Y, R, A, B.

- b. Viết cấu hình electron của X^{2-} , Y^- , A^+ , B^{2+} . So sánh bán kính của chúng và giải thích.
- c. Trong phản ứng oxi hóa – khử, X^{2-} , Y^- thể hiện tính chất cơ bản gì? Vì sao?
4. Trong mạng tinh thể của Beri borua, nguyên tử Bo kết tinh ở mạng tinh thể lập phương tâm mặt và trong đó tất cả các hốc tứ diện đã bị chiếm bởi nguyên tử Be, khoảng cách ngắn nhất giữa 2 nguyên tử Bo là 3,29 Å.
- a. Tính số nguyên tử B và số nguyên tử Be có trong 1 ô mạng cơ sở?
- b. Tính độ dài cạnh a của ô mạng cơ sở và khối lượng riêng của Beri borua theo đơn vị g/cm³? Biết nguyên tử khối của B = 10,81; Be = 9,01; và số Avogadro $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$

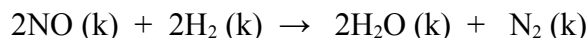
Câu 2: (4 điểm)

1. Biết giá trị nhiệt động của các chất sau ở điều kiện tiêu chuẩn (298 K) là:

Chất	Fe	O ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄
ΔH_s^0 (kcal.mol ⁻¹)	0	0	- 63,7	- 169,5	- 266,9
S^0 (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	6,5	49,0	14,0	20,9	36,2

Tính biến thiên năng lượng do Gibbs (ΔG^0) của sự tạo thành các oxit sắt, từ các đơn chất ở điều kiện chuẩn. Từ đó hãy cho biết ở điều kiện chuẩn oxit sắt nào bền nhất?

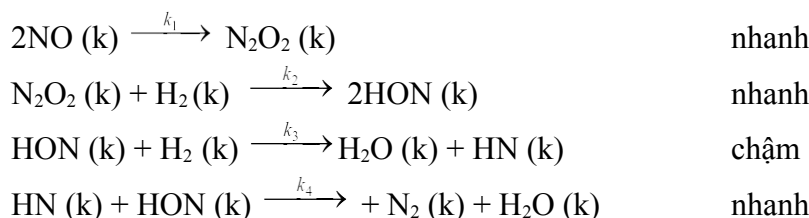
2. Bằng thực nghiệm người ta đã thu được những số liệu của phản ứng giữa NO và H₂ ở nhiệt độ 700°C như sau:



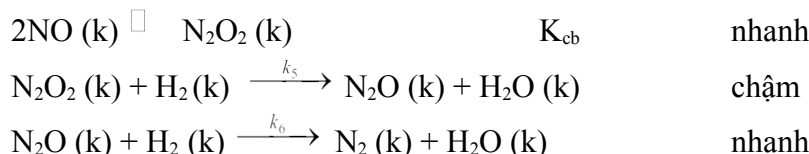
TN	Nồng độ ban đầu H ₂ (M)	Nồng độ ban đầu NO (M)	Tốc độ ban đầu M.s ⁻¹
1	0,0100	0,0250	$2,4 \cdot 10^{-6}$
2	0,0050	0,0250	$1,2 \cdot 10^{-6}$
3	0,0100	0,0125	$0,6 \cdot 10^{-6}$

- a. Xác định bậc của phản ứng.
- b. Xác định hằng số tốc độ phản ứng.
- c. Hai cơ chế được đề xuất cho phản ứng trên được trình bày dưới đây, xác định cơ chế nào phù hợp với qui luật động học thực nghiệm?

Cơ chế 1:



Cơ chế 2:



Câu 3: (4 điểm)

1. Dung dịch A gồm có H₂SO₄ 0,05M; HCl 0,18M và CH₃COOH 0,02M.
Thêm NaOH vào dung dịch A đến nồng độ của NaOH bằng 0,23M thì dừng, ta thu được dung dịch A₁ (xem thể tích của dung dịch A₁ bằng thể tích dung dịch A). Tính pH của dung dịch A₁.
Cho $K_{a2}(HSO_4^-) = 10^{-2}$; $K_a(CH_3COOH) = 10^{-4,75}$
2. Tính nồng độ cân bằng của các ion trong dung dịch gồm Cu(NO₃)₂ 1,0M và NaCl 1,0.10⁻³M.

Cho các hằng số bền:

$$\beta_{CuCl^+} = 10^{2,80}; \beta_{CuCl_2} = 10^{4,40}; \beta_{CuCl_3^-} = 10^{4,89}; \beta_{CuCl_4^{2-}} = 10^{5,62}; * \beta_{CuOH^+} = 10^{-8,0};$$

3. Trị số pH của dung dịch bão hòa magie hidroxit trong nước tại 25°C là 10,5.

- Tính độ tan của magie hidroxit trong nước.
- Tính tích số tan của magie hidroxit.
- Tính độ tan của magie hidroxit trong dung dịch NaOH 0,01M tại 25°C
- Trộn hỗn hợp gồm 10 gam magie hidroxit và 100 ml dung dịch HCl 0,10M tại 25°C. Tính pH của dung dịch thu được (xem nhưng thể tích dung dịch sau pha trộn không đổi).

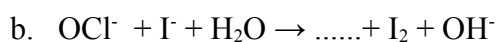
Câu 4: (4 điểm)

$$\text{Cho } \frac{RT}{F} \ln = 0,05921 \text{g (ở } 25^\circ\text{C); } F = 96485 \text{C.mol}^{-1}.$$

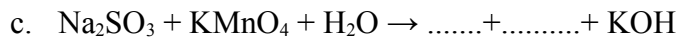
1. Bổ túc cân bằng các phản ứng oxi hóa khử sau:



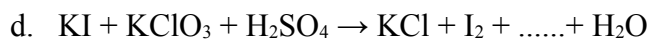
(phương pháp thăng bằng electron)



(phương pháp thăng bằng ion - electron)



(phương pháp thăng bằng ion - electron)



(phương pháp thăng bằng ion - electron)

2. Ở 25°C, hãy cho biết MnO_4^- có thể oxi hóa ion nào trong số các ion Cl^- , Br^- , I^- ở các giá trị pH lần lượt bằng 0; 3; 5 (biết các chất khác nhau đều xét ở điều kiện chuẩn)?

Cho:

$$E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,51\text{V}; E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = +1,36\text{V}; E^0_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = +1,08\text{V}; E^0_{\text{I}_2/\text{I}^-} = +0,62\text{V}.$$

3. Ăn mòn kim loại thường đi kèm với các phản ứng điện hóa. Việc thép bị ăn mòn tạo gỉ sắt trên bề mặt cũng theo cơ chế này.

Thế chuẩn ở 25°C:



- Tính E^0 của phản ứng ở 25°C.
- Viết phản ứng xảy ra ở hai nửa pin và toàn bộ phản ứng, từ đó viết sơ đồ pin trên.
- Tính K_C của phản ứng.
- Phản ứng trên xảy ra trong 24 giờ có thể tạo dòng điện có cường độ $I = 0,12\text{A}$.
Tính khối lượng Fe chuyển thành Fe^{2+} sau 24 giờ. Biết oxi dư.

e. Tính E của phản ứng biết:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,015\text{M}; \text{pH}_{\text{nửa pin phải}} = 9,00; \text{p}(\text{O}_2) = 0,70 \text{ atm}.$$

Câu 5: (4 điểm)

- Hãy cho biết các oxit của clo: Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 là anhidrit của các axit nào? Viết phương trình hóa học minh họa.
- Hoàn thành các phản ứng hóa học sau:



3. Hòa tan 0,835 gam hỗn hợp X gồm NaHSO_3 và Na_2SO_3 trong dung dịch H_2SO_4 dư, đun nóng. Cho tất cả lượng khí sinh ra hấp thụ trong 500 ml dung dịch Br_2 thu được 500 ml dung dịch A. Thêm KI vào 50 ml dung dịch A, lượng I_3^- sinh ra tác dụng vừa đủ với 12,5 ml dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01M. Nếu sục khí N_2 để đuổi hết Br_2 dư trong 25 ml dung dịch A thì thu được dung dịch. Để trung hòa dung dịch B cần dùng 15 ml dung dịch NaOH 0,1M.
- Tính nồng độ mol của dung dịch Br_2 ban đầu.
 - Tính % khối lượng các muối trong hỗn hợp X.

ĐÁP ÁN ĐỀ THI OLYMPIC 30/4

Câu 1: (4 điểm)

1. a. Với hợp chất hidro có dạng RH_3 nên R thuộc nhóm IIIA hoặc nhóm VA.

TH1: R thuộc nhóm IIIA, $\rightarrow$ cấu hình e lớp ngoài cùng có dạng ns^2np^1

Vậy e cuối cùng có: $l=1, m=-1, m_s = +1/2$. Mà $n + 1 + m + m_s = 4,5 \rightarrow n = 4$

Cấu hình e nguyên tử: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$

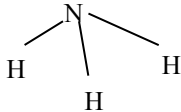
TH2: R thuộc nhóm VA, $\rightarrow$ cấu hình e lớp ngoài cùng có dạng ns^2np^3

Vậy e cuối cùng có: $l=1, m=1, m_s = +1/2$. Mà $n + 1 + m + m_s = 4,5 \rightarrow n = 2$

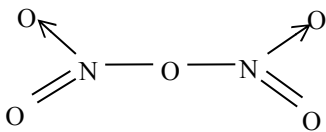
Cấu hình e nguyên tử: $1s^2 2s^2 2p^3$ (N)

- b. Ở điều kiện thường RH_3 là chất khí nên nguyên tố phù hợp là Nitơ.

Công thức cấu tạo các hợp chất:

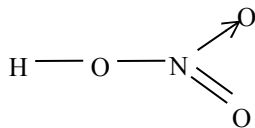


Oxit cao nhất:



Nguyên tử N có trạng thái lai hoá sp^3 .

Hidroxit với hóa trị cao nhất:



Nguyên tử N ở trạng thái lai hóa sp^2 .

2. - Ứng với cấu hình: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8$ (1)

$$Z_{1s}^* = 28 - 1.0,3 = 27,7$$

$$\Rightarrow E_{1s} = -13,6 \frac{27,7^2}{1^2} = -10435,1 \text{ eV}$$

$$Z_{2s,2p}^* = 28 - 2.0,85 - 7.0,35 = 23,85$$

$$\Rightarrow E_{2s,2p} = -13,6 \frac{23,85^2}{2^2} = -1934 \text{ eV}$$

$$Z_{3s,3p}^* = 28 - 2.1 - 8.0,85 - 7.0,35 = 16,75$$

$$\Rightarrow E_{3s,3p} = -13,6 \frac{16,75^2}{3^2} = -424 \text{ eV}$$

$$Z_{3d}^* = 28 - 18.1 - 7.0,35 = 7,55$$

$$\Rightarrow E_{3d} = -13,6 \frac{7,55^2}{3^2} = -86,1 \text{ eV}$$

$$\Rightarrow E_{(1)} = 2.E_{1s} + 8.E_{2s,2p} + 8.E_{3s,3p} + 8.E_{3d} = -40423 \text{ eV}$$

- Ứng với cấu hình: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

$$Z_{3d}^* = 28 - 18.1 - 5.0,35 = 8,25$$

$$\Rightarrow E_{3d} = -13,6 \frac{8,25^2}{3^2} = -102,85 \text{ eV}$$

$$Z_{4s}^* = 28 - 10.1 - 14.0,85 = 5,75 \text{ eV}$$

$$\Rightarrow E_{4s} = -13,6 \frac{5,75^2}{3,7^2} = -32,85 \text{ eV}$$

$$\Rightarrow E_{(2)} = 2.E_{1s} + 8.E_{2s,2p} + 8.E_{3s,3p} + 6.E_{3d} + 2.E_{4s} = -40316,5 \text{ eV}$$

Vì $E_{(1)} < E_{(2)} \Rightarrow (1)$ bền hơn (2) .

Vậy trạng thái cơ bản cấu hình Ni^{2+} phù hợp là: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8$

3. a) Gọi Z là số điện tích hạt nhân của X

$\Rightarrow$ Số điện tích hạt nhân của Y, R, A, B lần lượt

$(Z + 1), (Z + 2), (Z + 3), (Z + 4)$

Theo giả thiết: $Z + (Z + 1) + (Z + 2) + (Z + 3) + (Z + 4) = 90$

$$\Rightarrow Z = 16 \rightarrow {}_{16}\text{X}; {}_{17}\text{Y}; {}_{18}\text{R}; {}_{19}\text{A}; {}_{20}\text{B}$$

(S) (Cl) (Ar) (K) (Ca)

b) $\text{S}^{2-}, \text{Cl}^-, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}$ đều có cấu hình e: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Số lớp e giống nhau $\Rightarrow r$ phụ thuộc điện tích hạt nhân. Điện tích hạt nhân càng lớn thì bán kính r càng nhỏ.

$$r_{\text{S}^{2-}} > r_{\text{Cl}^-} > r_{\text{K}^+} > r_{\text{Ca}^{2+}}$$

c) Trong phản ứng oxi hóa – khử, ion $\text{S}^{2-}, \text{Cl}^-$ luôn luôn thể hiện tính khử vì các ion này có số oxi hóa thấp nhất.

$$8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$$

4. a) Số nguyên tử B trong 1 ô mạng cơ sở là: 4 nguyên tử.

Vì các hốc tứ diện đã bị chiếm bởi nguyên tử $\text{Be} \Rightarrow$ số nguyên tử Be là 8

b) Gọi a là độ dài cạnh 1 ô mạng cơ sở. Các nguyên tử B tiếp xúc trên đường chéo mặt mạng, nên: $4r = a\sqrt{2}$

$$\frac{a\sqrt{2}}{2} = 3,29 \rightarrow a \approx 4,65 \text{ Å}$$

Khối lượng riêng:

$$d = \frac{M.N}{N_A.V} = \frac{8.9,01 + 4.10,81}{(4,65.10^{-8})^3 \cdot 6,022.10^{23}} \approx 1,9 \text{ gam / cm}^3$$

Câu 2: (4 điểm)



$$\Delta H_1^0 = -63700 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$\Delta S_1^0 = S_{\text{FeO}}^0 - (S_{\text{Fe}}^0 + \frac{1}{2}S_{\text{O}_2}^0) = -17 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_1^0 = \Delta H_1^0 - T\Delta S_1^0 = -58634 \text{ cal.mol}^{-1}$$



$$\Delta H_2^0 = -169500 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$\Delta S_2^0 = S_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 - (2.S_{\text{Fe}}^0 + \frac{3}{2}S_{\text{O}_2}^0) = -65,5 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_2^0 = \Delta H_2^0 - T\Delta S_2^0 = -149951,2 \text{ cal.mol}^{-1}$$



$$\Delta H_3^0 = -266900 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$\Delta S_3^0 = S_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0 - (3.S_{\text{Fe}}^0 + 2.S_{\text{O}_2}^0) = -81,3 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_3^0 = \Delta H_3^0 - T\Delta S_3^0 = -242672,6 \text{ cal.mol}^{-1}$$

2. a) Phương trình động học có dạng: $v = k.[\text{NO}]^x.[\text{H}_2]^y$

Thay các giá trị thực nghiệm vào ta có:

$$v_1 = 2,4.10^{-6} = k.0,025^x.0,01^y$$

$$v_2 = 1,2.10^{-6} = k.0,025^x.0,005^y$$

$$v_3 = 0,6.10^{-6} = k.0,0125^x.0,01^y$$

Suy ra: $x = 2; y = 1.$

Vậy bậc toàn phần của phản ứng là 3.

b) Hằng số tốc độ phản ứng là: $k = 0,384 \text{ (mol/l)}^{-2}\text{s}^{-1}$

c) Giai đoạn chậm nhất quyết định tốc độ phản ứng:

Theo cơ chế 1: $v = k.[\text{HON}].[\text{H}_2]$

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2}k_1[\text{NO}]^2 - k_2[\text{H}_2][\text{N}_2\text{O}_2] = 0$$

$$\rightarrow [\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1[\text{NO}]^2}{2k_2[\text{H}_2]} \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{HON}]}{dt} = 2k_2[\text{H}_2][\text{N}_2\text{O}_2] - k_3[\text{HON}][\text{H}_2] - k_4[\text{HON}][\text{HN}] = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{HN}]}{dt} = k_3[\text{HON}][\text{H}_2] - k_4[\text{HON}][\text{HN}] = 0 \quad (3)$$

$$[\text{HON}] = \frac{k_2[\text{N}_2\text{O}_2]}{k_3}$$

$$(2) - (3) \text{ ta được:} \quad (4)$$

$$[\text{HON}] = \frac{k_2[\text{NO}]^2}{2k_3[\text{H}_2]}$$

$$(1) \text{ thay vào (4) ta được:} \quad (5)$$

$$v = \frac{k_1[\text{NO}]^2}{2} = k[\text{NO}]^2$$

Thay (5) vào biểu thức v ta được

Cơ chế này không phù hợp với qui luật động học thực nghiệm

Theo cơ chế 2: $v = k_5.[\text{N}_2\text{O}_2].[\text{H}_2]$

$$= k.K_{cb}.[\text{NO}]^2.[\text{H}_2]$$

$$= k'[\text{NO}]^2.[\text{H}_2]$$

Cơ chế này phù hợp với qui luật động học thực nghiệm

Câu 3.

1. Vì nấc H_2SO_4 điện li hoàn toàn nên:



$$0,05 \quad 0,05 \quad 0,05$$



$$0,18 \quad 0,18 \quad 0,18$$



$$0,23 \quad 0,23 \quad 0,23$$



$$0,23 \quad 0,23 \quad 0,23$$

Dung dịch A_1 : HSO_4^- 0,05M; CH_3COOH 0,02M; Na^+ 0,23M; Cl^- 0,18M



$$0,05\text{M}$$

$$0,05-x \quad x \quad x$$



$$0,02\text{M}$$



$$\frac{K_{a2}}{K_a} = \frac{10^{-2}}{10^{-4,75}} = 555 > 100 \Rightarrow (1) \text{ là chủ yếu}$$

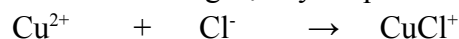
$$K_{a2} \cdot C = 10^{-2} \cdot 0,05 > 10^{-14} \Rightarrow \text{bỏ qua sự điện li của } \text{H}_2\text{O}$$

Xét cân bằng (1)

$$K_{a2} = \frac{x^2}{0,05-x} = 10^{-2} \Rightarrow x = 0,018$$

$$\text{và pH} = -\lg 0,018 = 1,74$$

2. Do $C_{\text{Cu}^{2+}} \gg C_{\text{Cl}^-}$ nên trong hệ xảy ra quá trình tạo phức CuCl^+ là chính:



$$C_0 \quad 1 \quad 0,001$$

$$C \quad 0,999 \quad - \quad 0,001$$

TPGH: Cu^{2+} 0,999M ; CuCl^+ 0,001M

Đánh giá quá trình tạo phức hidroxo



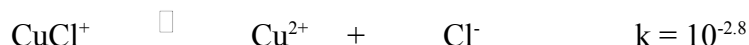
$$C \quad 0,999$$

$$[] \quad 0,999-x \quad x \quad x$$

$$\frac{x^2}{0,999-x} = 10^{-8}$$

$\rightarrow [\text{CuOH}^+] = x = 9,995 \cdot 10^{-5} \ll [\text{Cu}^{2+}] = 0,999 - x = 0,999$, nghĩa là quá trình tạo phức hidroxo của Cu^{2+} là không đáng kể.

Do phức CuCl^+ là chính nên trong hệ có cân bằng chủ yếu:



$$C \quad 0,001 \quad 0,999$$

$$[] \quad 0,001-y \quad 0,999+y \quad y$$

$$\frac{(0,999+y)y}{0,001-y} = 10^{-2,8}$$

$$y = [\text{Cl}^-] = 1,58 \cdot 10^{-6} \text{M}; \quad [\text{Cu}^{2+}] = 0,999 \text{M}$$

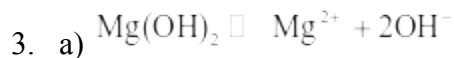
$$\text{Và } [\text{CuCl}^+] = 0,001 - 1,58 \cdot 10^{-6} = 9,98 \cdot 10^{-4} \text{M}$$

Từ giá trị Cu^{2+} và Cl^- tính được, ta có:

$$[\text{CuCl}_2] = \beta_2 [\text{Cu}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 = 10^{4,4} \cdot 0,999 (1,58 \cdot 10^{-6})^2 = 6,26 \cdot 10^{-8} \text{M} \ll [\text{CuCl}^+]$$

$$[\text{CuCl}_3^-] = \beta_3 [\text{Cu}^{2+}] [\text{Cl}^-]^3 = 10^{4,89} \cdot 0,999 (1,58 \cdot 10^{-6})^3 = 3,06 \cdot 10^{-13} \text{M} \ll [\text{CuCl}^+]$$

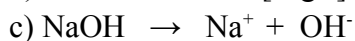
$$[\text{CuCl}_4^{2-}] = \beta_4 [\text{Cu}^{2+}] [\text{Cl}^-]^4 = 10^{5,62} \cdot 0,999 (1,58 \cdot 10^{-6})^4 = 2,60 \cdot 10^{-18} \text{M} \ll [\text{CuCl}^+]$$



$$\text{pH} = 10,5 \Rightarrow \text{pOH} = 3,5 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ (M)}$$

$$\Rightarrow [\text{Mg}^{2+}] = \frac{[\text{OH}^-]}{2} = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ (M)}$$

b) Tích số tan $K_s = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 1,58 \cdot 10^{-11}$



$$\begin{array}{ccc} 0,01 & & 0,01 \end{array} \quad (\text{M})$$

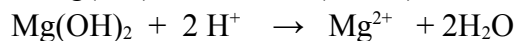


$$\begin{array}{ccc} [\text{Mg}^{2+}] & \text{S} & \text{S} \end{array} \quad \begin{array}{c} 0,01 + 2\text{S} \end{array} \quad (\text{M})$$

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = \text{S}(0,01 + 2\text{S})^2 = 1,58 \cdot 10^{-11}$$

$$\Rightarrow \text{S} = 1,58 \cdot 10^{-7} \text{ (M)}$$

d) Số mol $\text{Mg}(\text{OH})_2 = 0,1724$? $(0,01/2)$ mêm HCl bị tring hòa hết theo phản ứng



Xem thể tích không đổi = 100 ml thì nồng độ $\text{C}_{\text{Mg}^{2+}} = 0,05 \text{M}$



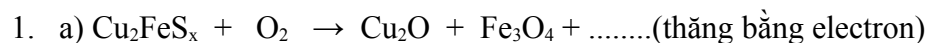
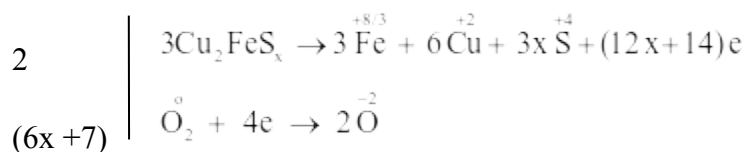
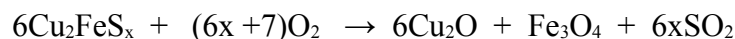
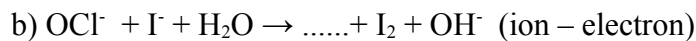
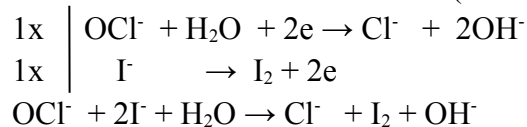
$$\begin{array}{ccc} [\text{Mg}^{2+}] & \text{S}' & \text{S}' + 0,05 \end{array} \quad \begin{array}{c} 2\text{S}' \end{array}$$

$$\text{Vi } K_s \ll \Rightarrow \text{Coi: } \text{S}' + 0,05 \approx 0,05$$

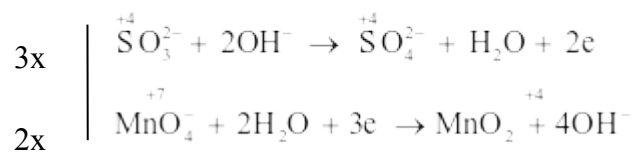
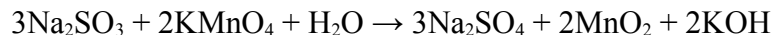
$$K_s = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1,58 \times 10^{-11}}{\text{S}' + 0,05}} = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ (M)}$$

$$\Rightarrow \text{pOH} = 4,75 \Rightarrow \text{pH} = 9,25$$

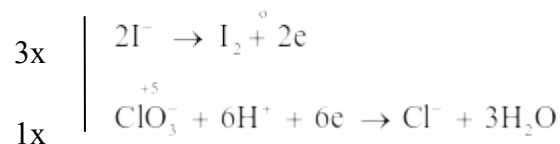
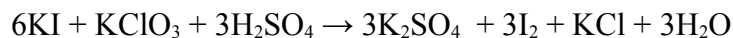
Câu 4:



c) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots + \dots + \text{KOH}$ (ion – electron)



d) $\text{KI} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KCl} + \text{I}_2 + \dots + \text{H}_2\text{O}$ (ion – electron)



2. $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$\text{pH} = 0, \quad E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = +1,51\text{V} > E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = +1,36\text{V};$$

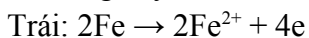
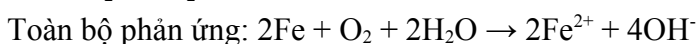
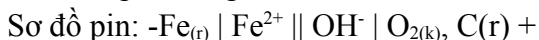
Như vậy: MnO_4^- oxi hóa được cả Cl^- , Br^- , I^- $E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^0 = +1,08\text{V}$; $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 = +0,62\text{V}$.

$$\text{pH} = 3, \quad E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = +1,23\text{V} \Rightarrow \text{MnO}_4^- \text{ chỉ oxi hóa được } \text{Br}^-, \text{I}^-$$

$$\text{pH} = 5, \quad E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = +1,04\text{V} \Rightarrow \text{MnO}_4^- \text{ chỉ oxi hóa được } \text{I}^-$$

3. a) $E_{(\text{pin})}^0 = E_{\text{phải}}^0 - E_{\text{trái}}^0 = 0,40 - (-0,44) = 0,84\text{V}$

b) Phản ứng xảy ra ở hai nửa pin:



c) $K = [\text{Fe}^{2+}]^2[\text{OH}^-]^4/p(\text{O}_2)$

$$\Delta G^0 = -nFE_{(\text{pin})}^0 = -RT \ln K \rightarrow K = 5,7 \cdot 10^{56}$$

d) $Q = n_e \cdot F = It = 10368 \text{ (C)}$.

$$n_e = Q/F = 0,1075 \text{ mol}$$

$$\rightarrow m_{\text{Fe}} = (0,1075 : 2) \cdot 56 = 3,01 \text{ (g)}.$$

$$E_{\text{pin}} = E_{\text{pin}}^0 - \frac{0,0592}{n} \lg \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{OH}^-]^4}{p_{\text{O}_2}}$$

e) (1)

$$\text{pH} = 9,00 \rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-9}\text{M} \text{ và } [\text{OH}^-] = 10^{-5}\text{M}$$

Thay $E^0 = 0,84$; $p(\text{O}_2) = 0,70 \text{ atm}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,015\text{M}$; $n = 4$ vào (1)

$$\rightarrow E_{\text{pin}} = 0,84 - \frac{0,0592}{4} \lg \frac{0,015^2 \cdot (10^{-5})^4}{0,7}$$

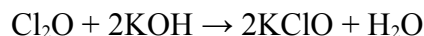
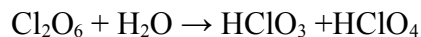
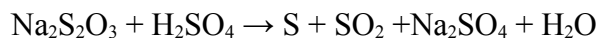
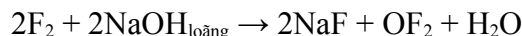
$$\rightarrow E = 1,188 \text{ (V)}$$

Câu 5:

1. Các oxit tương ứng:

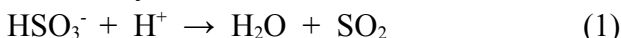
- Cl_2O là anhidrit của axit hipoclorơ HClO
- ClO_2 là anhidrit hỗn tạp của axit clorơ HClO_2 và axit cloric HClO_3 .
- Cl_2O_6 là anhidrit hỗn tạp của axit cloric HClO_3 và axit cloric HClO_4

Phản ứng minh họa:

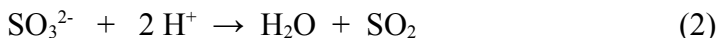


3. a) Tính nồng độ dung dịch Br_2 :

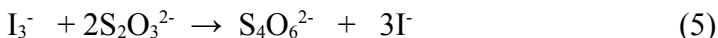
Các PTPƯ xảy ra:



x mol x mol



y mol y mol



Ta có: $n_{\text{NaOH}} = 0,015.0,1 = 0,0015 \text{ (mol)}$

$$\rightarrow n_{\text{H}^+} (25\text{ml ddA}) = 0,0015 \text{ (mol)}$$

$$\rightarrow n_{\text{H}^+} (500\text{ml ddA}) = 0,0015.500/25 = 0,03 \text{ (mol)}$$

$$\rightarrow n_{\text{Br}_2} (3) = 0,03: 4 = 0,0075 \text{ (mol)}$$

Ta có: $n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,0125.0,01 = 1,25.10^{-4} \text{ (mol)}$

$$\rightarrow n_{\text{I}_3^-} (50\text{ml ddA}) = 1,25.10^{-3} \cdot \frac{1}{2} = 6,25.10^{-5} \text{ (mol)}$$

$$\rightarrow n_{\text{I}_3^-} (500\text{ml ddA}) = 6,25.10^{-5} \cdot 500 : 50 = 6,25.10^{-4} \text{ (mol)}$$

$$\rightarrow n_{\text{I}_3^-} (4) = 6,25.10^{-4} \text{ (mol)}$$

Vậy: số mol Br_2 ban đầu $= 0,0075 + 6,25.10^{-4} = 8,125.10^{-3} \text{ (mol)}$

$$C_{\text{M}}(\text{Br}_2) = 8,125.10^{-3}/0,5 = 0,01625 \text{ (M)}$$

- b) Tính % khối lượng các muối trong hỗn hợp X (0,5đ)

Gọi x và y lần lượt là số mol của NaHSO_3 và Na_2SO_3

$$\rightarrow m_{\text{hỗn hợp}} = 104x + 126y = 0,835 \text{ (I)}$$

Từ phản ứng (1), (2), (3) ta có:

$$\text{Số mol } \text{SO}_2 = 1/4 \text{ số mol } \text{H}^+ (500\text{ml ddA}) = 0,03.1/4 = 0,0075 \text{ (mol)}$$

$$\rightarrow x + y = 0,0075 \quad \text{(II)}$$

Giải (I) và (II): $x = 0,005$; $y = 0,0025$

$$\% \text{NaHSO}_3 = 62,27\% ; \% \text{Na}_2\text{SO}_3 = 37,73\%$$

TRƯỜNG THPT CHU VĂN AN – ĐẮK LẮK

Câu 1: (4 điểm)

- Cho hai nguyên tố A, B đứng kế tiếp nhau trong bảng hệ thống tuần hoàn có tổng số $(n + 1)$ bằng nhau: trong đó số lượng tử chính của A lớn hơn số lượng tử chính của B. Tổng đại số của 4 số lượng tử của electron cuối cùng trên B là 4,5.
 - Hãy xác định bộ 4 số lượng tử của electron cuối cùng trên A, B.
 - Hợp chất X tạo bởi A, Cl, O có thành phần phần trăm theo khối lượng lần lượt là 31,83%; 28,98%; 39,18%. Xác định công thức của X.
- So sánh, có giải thích: độ lớn góc liên kết của các phân tử:
 - CH_4 ; NH_3 , H_2O .
 - H_2O ; H_2S .

Câu 2: (4 điểm)

Cho các phản ứng sau với các dữ kiện nhiệt động của các chất ở 25°C:

	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$			
	CO_2	H_2	CO	H_2O
$\Delta H_{298}^0 (\text{KJ} / \text{mol})$	-393,5	0	-110,5	-241,8
$S_{298}^0 (\text{J} / \text{mol})$	213,6	131,0	197,9	188,7

- Hãy tính ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 và ΔG_{298}^0 của phản ứng và nhận xét phản ứng có tự xảy ra theo chiều thuận ở 25°C hay không?
- Giả sử ΔH^0 của phản ứng không thay đổi theo nhiệt độ. Hãy tính ΔG_{1273}^0 của phản ứng thuận ở 1000°C và nhận xét.
- Hãy xác định nhiệt độ (°C) để phản ứng thuận bắt đầu xảy ra (giả sử bỏ qua sự biến đổi $\Delta H^0, \Delta S^0$ theo nhiệt độ).

Câu 3: (4 điểm)

- Chuẩn độ một dung dịch CH_3COOH 0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1M. Khi có 50% lượng axit trong dung dịch được trung hòa thì độ pH của dung dịch thu được là bao nhiêu? Biết axit axetic có $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
- Tính pH của các dung dịch sau:
 - dung dịch HCl $2 \cdot 10^{-7}$ M.
 - dung dịch KOH $2,5 \cdot 10^{-7}$ M.

Câu 4: (4 điểm)

- Cân bằng phản ứng sau theo phương pháp ion-electron:
 - $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$
 - $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} \downarrow + ? + ? + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{O}_2 + ? + ? + ?$
- Hãy cho biết trường hợp nào sau đây có xảy ra phản ứng?
 Biết $E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}^0 = 1,52(\text{V})$; $E_{\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-}^0 = 1,36(\text{V})$

a. Cho dung dịch KMnO_4 vào dung dịch HCl ở điều kiện chuẩn.

b. Cho dung dịch KMnO_4 1M vào dung dịch HCl 0,01M.

(coi nồng độ các ion khác đều bằng 1M)

Câu 5: (4 điểm)

Hòa tan m gam KMnO_4 trong dung dịch HCl đặc dư được dung dịch A và V lít khí D (đktc). Pha loãng dung dịch A được 500ml dung dịch B.

- Để trung hòa axit dư trong 50ml dung dịch B cần dùng vừa đủ 24ml dung dịch NaOH 0,5M.

- Thêm AgNO_3 dư và 100ml dung dịch B để kết tủa hoàn toàn ion clorua thu được 17,22 gam kết tủa.

a. Viết phương trình hòa học của các phản ứng xảy ra.

b. Tính nồng độ mol/lít các chất tan trong B.

c. Tính m, V và thể tích dung dịch HCl 36,5% ($D = 1,18\text{g/ml}$) đã dùng.

TRƯỜNG THPT CHU VĂN AN – ĐẮK LẮK

Câu 1: (4 điểm)

1.a) Đề cho A, B đứng kế tiếp nhau trong bảng hệ thống tuần hoàn có tổng số $(n + 1)$ bằng nhau,

$n_A > n_B \Rightarrow$ cấu hình ngoài cùng:

$$\begin{cases} A: (n+1)s^1 \\ B: np^6 \end{cases} \Rightarrow n+1+1-\frac{1}{2}=4,5 \Rightarrow n=3$$

Vậy bộ 4 số lượng tử của A ($n=4, l=0, m=0, s=\frac{1}{2}$)

B ($n=3, l=1, m=1, s=-\frac{1}{2}$)

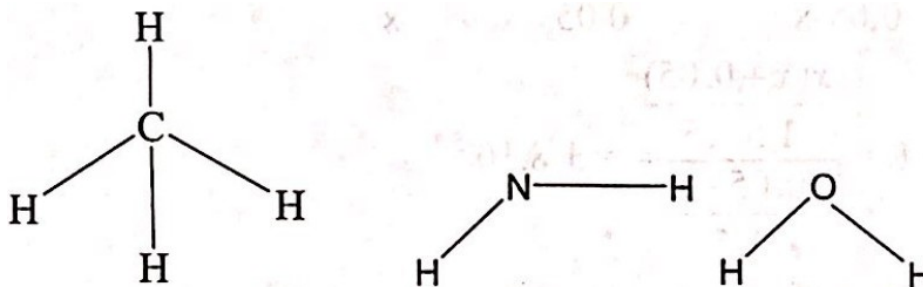
b) Gọi công thức của hợp chất là $K_xCl_yO_z$

$$\Rightarrow x:y:z = \frac{31,83}{39} : \frac{28,98}{35,5} : \frac{39,18}{16} = 1:1:3$$

Vậy công thức của hợp chất là $KClO_3$.

2. a. $CH_4 > NH_3 > H_2O$

Giải thích:



Số cặp e chưa tham gia liên kết càng nhiều càng đẩy nhau, góc liên kết càng nhỏ.

b. $H_2O > H_2S$

Giải thích: Vì độ âm điện của $O > S$, độ âm điện của nguyên tử trung tâm càng lớn sẽ kéo mây của đôi e^- liên kết về phía nó nhiều hơn làm tăng độ lớn góc liên kết.

Câu 2: (4 điểm)

a. $\Delta H_{298}^0, \Delta S_{298}^0$ và ΔG_{298}^0

Pt phản ứng: $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$

$$\begin{aligned} \text{Ta có: } \Delta H_{298(p)}^0 &= [\Delta H_{298(CO)}^0 + \Delta H_{298(H_2O)}^0] - [\Delta H_{298(CO_2)}^0 + \Delta H_{298(H_2)}^0] \\ &= (-110,5 - 241,8) - (-393,5) = 41,2 \text{ KJ / mol} \end{aligned}$$

$$\Delta S_{298(p)}^0 = [S_{298(CO)}^0 + S_{298(H_2O)}^0] - [S_{298(CO_2)}^0] = 42 \text{ J / mol}$$

$$\Delta G_{298(p)}^0 = \Delta H_{298(p)}^0 - T\Delta S_{298(p)}^0 = 41200 - 298 \times 42 = 28684 \text{ J / mol}$$

Vì $\Delta G_{298(p)}^0 > 0$ nên phản ứng không tự diễn ra theo chiều thuận ở 25°C.

b. Áp dụng công thức:
$$\frac{\Delta G_{T_2}}{T_2} = \frac{\Delta G_{T_1}}{T_1} + \Delta H^0 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Thay số tìm ra

$$\Delta G_{1273}^0 = 1273 \left[28684 / 298 + 41200 \left(\frac{1}{1273} - \frac{1}{298} \right) \right] = -12266 \text{ J/mol}$$

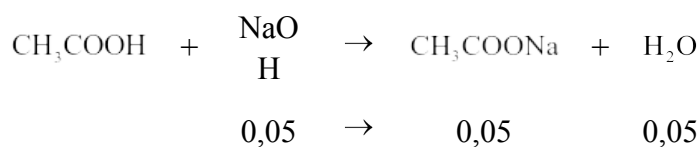
Vì $\Delta G_{1273}^0 < 0$ nên phản ứng tự diễn ra theo chiều thuận ở 1000°C.

c. Để phản ứng tự diễn ra theo chiều thuận thì:

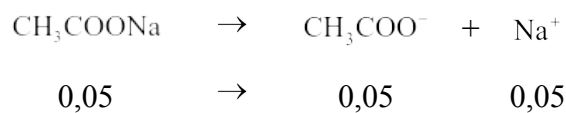
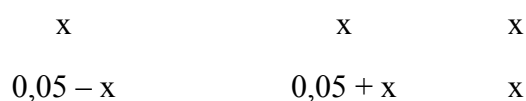
$$T > \Delta H^0 / \Delta S^0 = 41200 / 42 = 980,95 \text{ K tức ở } 707,95^\circ\text{C}$$

Câu 3: (4 điểm)

1. Xét 1 lít dung dịch CH_3COOH 0,1M, số mol CH_3COOH ban đầu là 0,1 mol.



Thể tích dung dịch sau thí nghiệm $1 + 0,5 = 1,5$ (l)



$$K = \frac{\frac{x(x+0,05)}{1,5 \cdot 1,5}}{\frac{0,05-x}{1,5}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Ta có:

$$\Rightarrow x = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ và } \text{pH} = \lg(2,7 \cdot 10^{-5}) = 4,57$$

2. a) Vì dung dịch HCl nồng độ quá bé nên ta xét các quá trình:



$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{\text{HCl}} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+]_{\text{HCl}} + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}^+] = 2 \cdot 10^{-7} + \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} \Rightarrow [\text{H}^+]^2 - 2 \cdot 10^{-7} [\text{H}^+] - 10^{-14} = 0$$

Giải phương trình trên ta có nghiệm $[H^+] = 2,414 \cdot 10^{-7}$ (nhận), loại nghiệm âm.

$$pH = 6,62$$

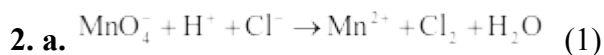
b) Lập luận tương tự câu 1:

$$[OH^-] = 2,85 \cdot 10^{-7} M$$

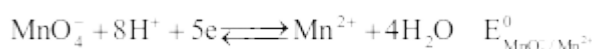
$$pOH = 6,545 \Rightarrow pH = 7,455$$

Câu 4: (4 điểm)

1. *Dành cho bạn đọc*



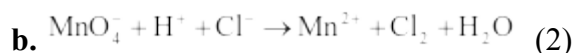
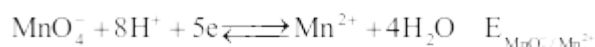
Được hình thành từ các bán phản ứng sau:



Ở điều kiện tiêu chuẩn ta có:

$$E_p^0 = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 - E_{Cl_2/2Cl^-}^0 = 1,52 - 1,36 = 0,16(V)$$

Nhận thấy $E_p^0 > 0 \Rightarrow \Delta G_p^0 < 0$ nghĩa là có xảy ra phản ứng (1) theo chiều thuận.



Ở điều kiện bài toán ta có:

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$= 1,52 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{1,0,01^8}{1} = 1,3312(V)$$

$$E_{Cl_2/2Cl^-} = E_{Cl_2/2Cl^-}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{[Cl^-]^2}$$

$$= 1,36 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{0,01^2} = 1,478(V)$$

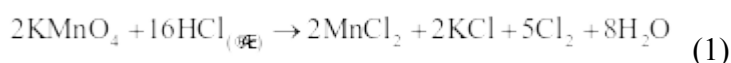
Khi đó ta có:

$$E_p = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - E_{Cl_2/2Cl^-} = 1,3312 - 1,478 = -0,147(V)$$

Nhận thấy $E_p < 0 \Rightarrow \Delta G_p > 0$ nghĩa là phản ứng (2) không xảy ra theo chiều thuận, mà xảy ra theo chiều nghịch.

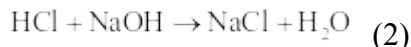
Câu 5: (4 điểm)

a) Các phương trình phản ứng:

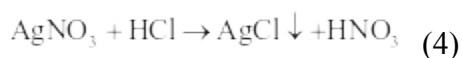
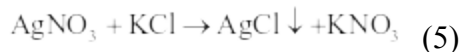
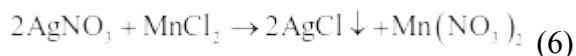


Dung dịch A chứa KCl , MnCl_2 và HCl dư $\Rightarrow$ dung dịch B chứa KCl , MnCl_2 và HCl .

• Trung hòa axit trong B bằng NaOH :



• B tác dụng với AgNO_3 dư:



Đặt số mol HCl , KCl trong 50ml dung dịch B lần lượt là x , y (mol).

Theo phương trình phản ứng (1): $n_{\text{MnCl}_2} = n_{\text{KCl}} = y$ mol

Theo phương trình phản ứng (2): $x = n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}} = 0,024.0,5 = 0,012$ mol $\Rightarrow C_{\text{M}(\text{HCl})} = 0,24\text{M}$

Theo 100ml dung dịch B: $n_{\text{HCl}} = 2x$ mol; $n_{\text{MnCl}_2} = n_{\text{KCl}} = 2y$ mol

Theo phương trình phản ứng (3), (4), (5):

$$n_{\text{AgCl} \downarrow} = n_{\text{HCl}} + n_{\text{KCl}} + 2.n_{\text{MnCl}_2}$$

$$\Leftrightarrow 2x + 2y + 2.2y = 17,22 : 143,5 = 0,12 \text{ mol}$$

$$\Leftrightarrow x + 3y = 0,06 \text{ mol} \Rightarrow y = 0,016 \text{ mol.}$$

Vậy nồng độ mol của các chất trong B là:

$$\Rightarrow C_{\text{M}(\text{KCl})} = C_{\text{M}(\text{MnCl}_2)} = 0,32\text{M}$$

Theo (1) ta có: $n_{\text{KMnO}_4} = n_{\text{KCl}(500 \text{ ml dd B})} = 10y = 0,16$ mol

$$\Rightarrow m = m_{\text{KMnO}_4(\text{ban đầu})} = 0,16.158 = 25,28 \text{ gam.}$$

$$n_{\text{Cl}_2} = \frac{5}{2}n_{\text{KMnO}_4} = 0,4 \text{ mol} \Rightarrow V = 0,4.22,4 = 8,96 \text{ lít.}$$

TRƯỜNG THPT CHUYÊN BẠC LIÊU – BẠC LIÊU

Câu 1.

1. Silic có cấu trúc tinh thể giống kim cương.

a. Tính bán kính nguyên tử silic. Cho khối lượng riêng của silic tinh thể bằng $2,33\text{g.cm}^{-3}$; khối lượng mol nguyên tử của Si bằng $28,1\text{g.mol}^{-1}$.

b. So sánh bán kính nguyên tử của silic với cacbon ($r_c = 0,077\text{nm}$) và giải thích.

2. Sử dụng thuyết VB hãy viết công thức của phân tử O_2 và C_2 . Nghiên cứu tính chất của O_2 và C_2 người ta thu được các kết quả thực nghiệm sau:

Phân tử	Năng lượng liên kết, kJ/mol	Độ dài liên kết, pm	Từ tính
O_2	495	131	thuận từ

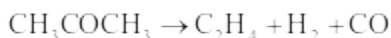
C ₂	620	121	ngịch từ
----------------	-----	-----	----------

- a. Kết quả thực nghiệm này có phù hợp với cấu tạo phân tử đưa ra bởi thuyết VB không biết rằng: $E_{C=C}$ trong $C_2H_4 = 615 \text{ kJ/mol}$, $E_{C=C}$ trong $C_2H_2 = 812 \text{ kJ/mol}$, và E_{O-O} trong $H_2O_2 = 142 \text{ kJ/mol}$.
- b. Sử dụng thuyết MO hãy giải thích kết quả thực nghiệm thu được.

Liên kết hóa học

Câu 2.

1. Sự phân hủy axeton diễn ra theo phương trình:



Theo thời gian phản ứng, áp suất chung của hệ đo được như sau:

t [phút]	0	6,5	13	19,9
p [mmHg]	312	408	488	562

Bằng phương pháp giải thích hãy chứng tỏ phản ứng là bậc 1 và tính hằng số tốc độ.

2. Thực hiện phản ứng: $2NOCl_{(k)} \rightleftharpoons 2NO_{(k)} + Cl_{2(k)}$

a. Ban đầu cho vào bình phản ứng NOCl, thực hiện phản ứng ở 300°C. Khi hệ đạt trạng thái cân bằng thấy áp suất trong bình là 1,5 atm. Hiệu suất của phản ứng là 30%. Tính hằng số cân bằng của phản ứng.

b. Ở nhiệt độ 300°C, phản ứng có thể tự xảy ra được không? Vì sao?

c. Thực hiện phản ứng và duy trì áp suất của hệ phản ứng ở điều kiện đẳng áp: 5 atm. Tính phần trăm số mol của các khí ở trạng thái cân bằng?

d. Một cách cẩn thận, cho 2,00 gam NOCl vào bình chân không có thể tích 2,00 lít. Tính áp suất trong bình lúc cân bằng ở 300°C.

Câu 3.

1. Trộn 100ml dung dịch $AgNO_3$ $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ với 100ml dung dịch NaCl 0,10M ở 25°C được dung dịch A.

a. Tính thế của điện cực Ag nhúng trong dung dịch A, biết

$$K_{s,AgCl} = 2,5 \cdot 10^{-10} \quad \text{và} \quad E^0_{Ag^+/Ag} = +0,80V$$

b. Thêm vào dung dịch A 100,00ml dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,20M. Kết tủa AgCl tan hoàn toàn tạo thành ion phức $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ và thế của điện cực đo được là 0,20V. Tính hằng số tạo thành tổng hợp β_2 của ion phức.

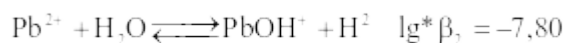
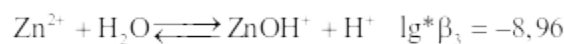
Các quá trình phụ có thể bỏ qua.

2. Dung dịch A gồm $Fe(NO_3)_3$ 0,05M; $Pb(NO_3)_2$ 0,10M; $Zn(NO_3)_2$ 0,01M.

a. Tính pH của dung dịch A.

b. Sục khí H_2S vào dung dịch A đến bão hòa ($[H_2S] = 0,10 \text{ M}$), thu được hỗn hợp B. Những kết tủa nào tách ra từ hỗn hợp B?

Cho: $Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^+ \quad \lg^* \beta_1 = -2,17$



$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771 \text{ V}; E_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}}^0 = 0,141 \text{ V}; E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,126 \text{ V};$$

$$\text{Ở } 25^\circ\text{C}: \quad 2,303 \frac{RT}{F} \ln = 0,0592 \lg$$

$$\text{pK}_{\text{S}(\text{PbS})} = 26,6; \text{pK}_{\text{S}(\text{ZnS})} = 21,6; \text{pK}_{\text{S}(\text{FeS})} = 17,2$$

($\text{pK}_s = -\lg K_s$, với K_s là tích số tan).

$$\text{pK}_{\text{a}(\text{H}_2\text{S})} = 7,02; \text{pK}_{\text{a}2(\text{HS}^-)} = 12,90;$$

$$\text{pK}_{\text{a}(\text{NH}_4^+)} = 9,24; \text{pK}_{\text{a}(\text{CH}_3\text{COOH})} = 4,76$$

Câu 4.

- Có hai bình chứa dd HNO_3 loãng cùng nồng độ cùng thể tích. Người ta cho vào bình thứ nhất một lượng kim loại M, vào bình thứ hai một lượng kim loại N. Cả hai kim loại đều tan hoàn toàn và ở hai bình đều thoát ra khí duy nhất NO có thể tích bằng nhau trong cùng điều kiện. Sau đó người ta làm hai thí nghiệm:

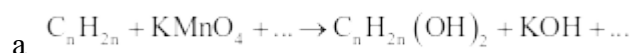
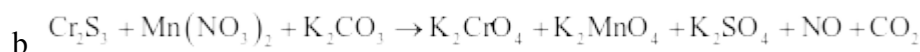
Thí nghiệm 1: Mắc nối tiếp hai bình rồi điện phân thì thấy khối lượng kim loại bám ở catốt bình thứ nhất so với bình thứ hai luôn luôn là 27/14.

Thí nghiệm 2: Trộn hai bình lại rồi điện phân cho đến khi khối lượng các điện cực không đổi nữa thì thấy tiêu hao một điện lượng 7720 Coulomb và hiệu số khối lượng hai điện cực là 6,56 gam.

a) Tính khối lượng ban đầu của mỗi kim loại, xác định N, M. Biết rằng điện phân có vách ngăn, điện cực trơ khối lượng các điện cực bằng nhau và tất cả các quá trình $\text{H}\% = 100\%$.

b) Viết phương trình phản ứng xảy ra trong quá trình hòa tan kim loại. Nếu ban đầu dùng dung dịch HNO_3 1M (loãng) để hòa tan 2 kim loại thì tổng thể tích cần dùng là bao nhiêu?

- Cân bằng các phản ứng oxi hóa khử sau bằng phương pháp thăng bằng ion – electron.



Câu 5.

- Nung hỗn hợp A gồm sắt và lưu huỳnh sau một thời gian được hỗn hợp rắn B. Cho B tác dụng với dung dịch HCl dư, thu được V_1 lít hỗn hợp khí C. Tỉ khối của C so với hydro bằng 10,6. Nếu đốt cháy hoàn toàn B thành Fe_2O_3 và SO_2 cần V_2 lít khí oxi.

- Tìm tương quan giá trị V_1 và V_2 (đo ở cùng điều kiện).
- Tính hàm lượng phần trăm các chất trong B theo V_1 và V_2 .
- Hiệu suất thấp nhất của phản ứng nung trên là bao nhiêu phần trăm.
- Nếu hiệu suất của phản ứng nung trên là 75%, tính hàm lượng phần trăm các chất trong hỗn hợp B.

Cho biết $\text{S} = 32, \text{Fe} = 56, \text{O} = 16$.

- ClO_2 là chất hóa chất được dùng phổ biến trong công nghiệp. Thực nghiệm cho biết:

- a) Dung dịch loãng ClO_2 trong nước khi gặp ánh sáng sẽ tạo ra HCl , HClO_3 .
- b) Trong dung dịch kiềm (như NaOH) ClO_2 nhanh chóng tạo ra hỗn hợp muối clorit và clorat natri.
- c) ClO_2 được điều chế nhanh chóng bằng cách cho hỗn hợp KClO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ tác dụng với H_2SO_4 loãng.
- d) Trong công nghiệp ClO_2 được điều chế bằng cách cho NaClO_3 tác dụng với SO_2 có mặt H_2SO_4 4M.

Hãy viết phương trình phản ứng và nói rõ đó là phản ứng oxi hóa – khử hay phản ứng trao đổi? Tại sao? (phân tích từng phản ứng a, b, c, d).

TRƯỜNG THPT CHUYÊN BẠC LIÊU – BẠC LIÊU

Câu 1.

1.a. Từ công thức tính khối lượng riêng

$$D = \frac{n \cdot M}{N_A \cdot V} \rightarrow V_{1u} = (8.28,1) / (2.33.6,02.10^{23}) = 16,027 \text{ cm}^3$$

$$a = 5,43.10^{-8} \text{ cm}; d = a \cdot \sqrt{3} = 5,43.10^{-8} \cdot 1,71 = 9.39.10^{-8} \text{ cm};$$

$$\text{Bán kính của nguyên tử silic là: } r = d / 8 = 1,17.10^{-8} \text{ cm};$$

b. Có $r_{\text{Si}}(0,117 \text{ nm}) > r_{\text{C}}(0,077 \text{ nm})$. Điều này phù hợp với quy luật biến đổi bán kính nguyên tử trong một phân nhóm chính

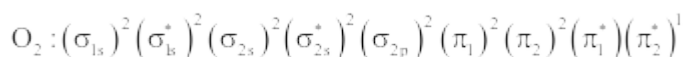
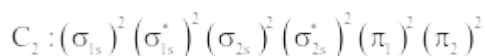
2.a. Cấu tạo phân tử O_2 và C_2 theo thuyết VB:

Kết quả thực nghiệm:

Phân tử	Năng lượng liên kết, kJ / mol	Độ dài liên kết, pm	Từ tính
O_2	495	131	thuận từ
C_2	620	121	nghịch từ
C_2H_4	$E_{\text{C}=\text{C}} = 615$		
C_2H_2	$E_{\text{C}\equiv\text{C}} = 812$		
H_2O_2	$E_{\text{O}-\text{O}} = 142$		

- Phân tử C_2 : Theo VB, hai nguyên tử C liên kết với nhau bởi liên kết 4, nhưng năng lượng liên kết thực nghiệm là 620, bé hơn so với $E_{\text{C}\equiv\text{C}} = 812$ và gần bằng với $E_{\text{C}=\text{C}} = 615$. Do đó bậc liên kết không phù hợp.

- Phân tử O_2 : phù hợp về mặt năng lượng liên kết nhưng theo V, phân tử O_2 không còn electron độc thân nên không giải thích được tính thuận từ của O_2 .

b. Theo thuyết MO, cấu hình electron của phân tử O_2 và C_2 lần lượt là:

- Độ bội liên kết của phân tử C_2 hay O_2 đều là 2. Điều này phù hợp với thực nghiệm.

- Về mặt từ tính, C_2 nghịch từ còn O_2 thuận từ cũng phù hợp với thực nghiệm.

- Sự có mặt của hai electron ở MO phản liên kết trong phân tử O_2 làm cho liên kết đôi $\text{O}=\text{O}$ trở nên kém bền hơn so với liên kết đôi $\text{C}=\text{C}$ cho dù $d(\text{O}=\text{O}) < d(\text{C}=\text{C})$.

Câu 2.

1. Để chứng minh phản ứng phân hủy axeton là bậc 1 ta sử dụng phương pháp thể tích các dữ kiện vào phương trình động học bậc 1 xem các hằng số tốc độ thu được có hằng định hay không.

- Vì áp suất tỉ lệ với nồng độ nên trong phương trình động học, nồng độ axeton được thay bằng áp suất riêng phần.

- Gọi P_0 là áp suất đầu của axeton:



$$t = 0 \quad P_0$$

$$t \quad P_0 - x \quad x \quad x \quad x$$

- Áp dụng chung của hệ là:

$$P = P_0 - x + 3x = P_0 + 2x$$

$$\Rightarrow x = \frac{P - P_0}{2} \Rightarrow P_0 - x = P_0 - \frac{P - P_0}{2} = \frac{3P_0 - P}{2}$$

- Hằng số tốc độ của phản ứng 1 chiều bậc 1 là:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_0}{P_0 - x}; k = \frac{1}{t} \ln \frac{2P_0}{3P_0 - P}$$

- Thay các giá trị ở các thời điểm ta có:

$$k_1 = \frac{1}{6,5} \ln \frac{2.312}{3.312 - 408} = 2,57.10^{-2} \quad (\text{phút}^{-1})$$

$$k_2 = \frac{1}{13} \ln \frac{2.312}{3.312 - 488} = 2,55.10^{-2} \quad (\text{phút}^{-1})$$

$$k_3 = \frac{1}{19,9} \ln \frac{2.312}{3.312 - 562} = 2,57.10^{-2} \quad (\text{phút}^{-1})$$

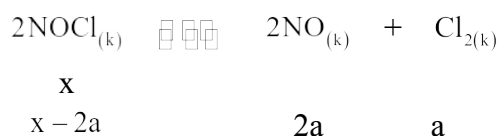
- Ta thấy các giá trị của hằng số tốc độ không đổi. Vậy phản ứng trên là phản ứng bậc 1.

- Hằng số tốc độ của phản ứng:

$$\bar{k} = \frac{1}{3} \cdot (k_1 + k_2 + k_3) = \frac{1}{3} \cdot (2,57.10^{-2} + 2,55.10^{-2} + 2,57.10^{-2})$$

$$= 2,56.10^{-2} \quad (\text{phút}^{-1})$$

2. a. Phản ứng:



suy ra tổng áp suất của hệ: $x + a = 1,5$ và $H = 2a / x = 0,3$.

Ta có: $a = 0,196$ và $x = 1,304 \Rightarrow K_p = 0,036$.

b. Ta có $K < 1$ suy ra $\ln K < 0$ nên $\Delta G^0 > 0$. Vậy phản ứng không tự xảy ra.

c. Ta có $K_p = 0,036$ suy ra $K_c = 7,661.10^{-4}$. (vì $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$)

$$C_{b\text{g}} = P / RT = 5 / 0,082.573 = 0,106$$

Phản ứng:



Suy ra $\frac{a.(2a)^2}{(0,106 - 2a)^2} = K_c = 7,661.10^{-4}$ Vậy $a = 0,011$.

Phần trăm NOCl: 71,8%; Cl_2 : 9,4%; NO: 18,8%.

d. Phản ứng



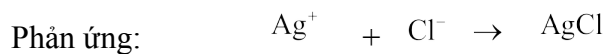
Suy ra $\frac{a.(2a)^2}{(0,717 - 2a)^2} = K_p = 0,036$

Vậy $a = 0,125$.

Áp suất trong bình khi hệ đạt trạng thái cân bằng là 0,842 atm.

Câu 3.

1.a. $n_{\text{Ag}^+} = 5.10^{-3}$ mol; $n_{\text{Cl}^-} = 0,01$ mol

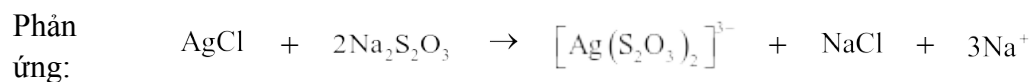


$$\Rightarrow [\text{Cl}^-] = \frac{5.10^{-3}}{0,2} = 2,5.10^{-2} \text{ M}$$

$$\Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = \frac{2,5.10^{-10}}{2,5.10^{-2}} = 1,0.10^{-8} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg [\text{Ag}^+] \\ &= 0,80 + 0,059 \lg 10^{-8} = 0,33 \text{ V} \end{aligned}$$

b. $n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,02$ mol



$$\Rightarrow [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} = \frac{5,0.10^{-3}}{0,30} = 1,67.10^{-2} \text{ M}$$

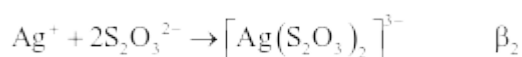
$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,2 = 0,80 + 0,059 \lg [\text{Ag}^+] \Rightarrow [\text{Ag}^+] = 6,77 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

Nồng độ Ag^+ rất bé nên có thể coi toàn bộ Ag^+ nằm trong phức chất.

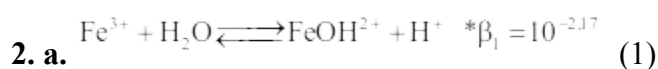
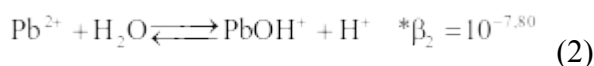
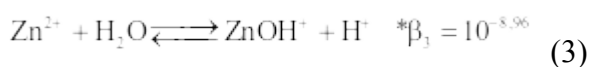
$$n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \text{ tạo phức} = 2,5 \cdot 10^{-3} = 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \text{ tự do trong dung dịch} = 0,02 - 0,01 = 0,01 \text{ mol}$$

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = \frac{0,01}{0,3} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$



$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]}{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} = \frac{1,67 \cdot 10^{-2}}{6,77 \cdot 10^{-11} \cdot (3,33 \cdot 10^{-2})^2} \Rightarrow \beta_2 = 7,4 \cdot 10^{10}$$



So sánh (1) $\rightarrow$ (4): $* \beta_1 \cdot C_{\text{Fe}^{3+}} \gg * \beta_2 \cdot C_{\text{Pb}^{2+}} \gg * \beta_3 \cdot C_{\text{Zn}^{2+}} \gg K_w \rightarrow$ tính pH_A theo (1):

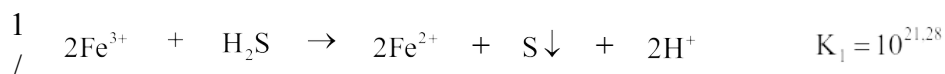


$$C \quad 0,05$$

$$[] \quad 0,05 - x \quad \quad \quad x \quad \quad \quad x$$

$$[\text{H}^+] = x = 0,0153 \text{ M} \rightarrow \text{pH}_A = 1,82$$

b. Do $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771 \text{ V} > E_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}}^0 = 0,141 \text{ V}$ nên:

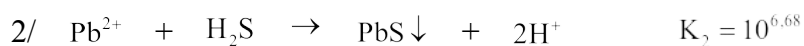


$$0,05$$

$$-$$

$$0,05$$

$$0,05$$



$$0,10$$

$$0,05$$

$$-$$

$$0,25$$



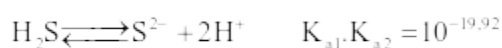
K_3 và K_4 nhỏ, do đó cần phải kiểm tra điều kiện kết tủa của ZnS và FeS:

Vì môi trường axit

$$\rightarrow C_{\text{Zn}^{2+}} = C_{\text{Zn}^{2+}} = 0,010 \text{ M}; C_{\text{Fe}^{2+}} = C_{\text{Fe}^{2+}} = C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,050 \text{ M.}$$

Đối với H_2S , do $K_{a2} \ll K_{a1} = 10^{-7,02}$ nhỏ $\rightarrow$ nhỏ năng phân li của H_2S trong môi trường axit không đáng kể, do đó chấp nhận

$$[\text{H}^+] = C_{\text{H}^+} = 0,25 \text{ M} \rightarrow C_{\text{S}^{2-}} \text{ theo cân bằng:}$$



$$C_{\text{S}^{2-}} = K_{a1} \cdot K_{a2} \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = 10^{-19,92} \frac{0,1}{(0,25)^2} = 10^{-19,72}$$

Ta có: $C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot C_{\text{S}^{2-}} < K_{\text{S}(\text{ZnS})} \rightarrow \text{ZnS}$ không xuất hiện

Tương tự: $C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot C_{\text{S}^{2-}} < K_{\text{S}(\text{FeS})} \rightarrow \text{FeS}$ không tách ra.

Như vậy trong hỗn hợp B, ngoài S, chỉ có PbS kết tủa.

Câu 4.

1. Các quá trình oxi hóa khử xảy ra như sau



$$x \quad \quad \quad mx \text{ (mol)}$$



$$y \quad \quad \quad ny \text{ (mol)}$$

Vì thể tích NO sinh ra trong hai thí nghiệm bằng nhau nên $mx = ny$ (1)

Khối lượng catot bình 1 và 2 luôn tỉ lệ 27/14 nên ta lại có: $\frac{Mx}{Ny} = \frac{27}{14}$ (2)

Trộn hai bình lại rồi điện phân thì khối lượng bình chênh nhau chính là khối lượng kim loại bám trên catot: $Mx + Ny = 6,56$ (3)

Điện lượng tiêu hao 7720C nên số mol electron trao đổi là

$$n_e = mx + ny = \frac{7720}{96500} = 0,08 \quad (4)$$

Giải hệ (2) và (3) ta có khối lượng của M là $Mx = 4,32$ gam và khối lượng của N là $Ny = 2,24$ gam

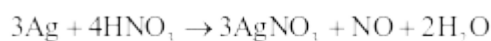
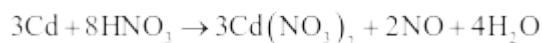
Từ (1) và (4) ta có $mx = ny = 0,04 \Rightarrow x = y = \frac{0,04}{m}$

Thay x, y vào Mx, Ny ta được $M = 108m$ và $N = 56n$

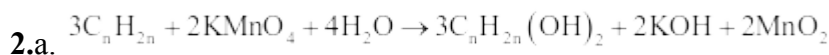
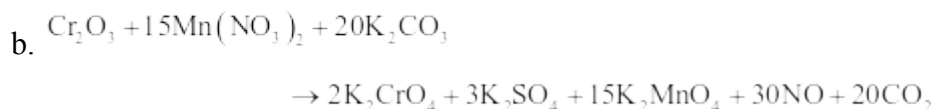
$$m = 1, M = 108(\text{Ag})$$

$$n = 2, N = 112(\text{Cd})$$

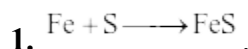
b. Phương trình phản ứng:



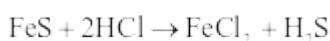
Tổng thể tích HNO_3 cần dùng là 106,67ml



Câu 5.



Thành phần B gồm có FeS, Fe và có thể có S.

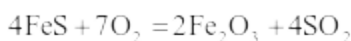
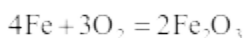
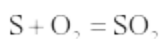


Vậy trong C có H_2S và H_2 . Gọi x là % của H_2 trong hỗn hợp C.

$$(2x + 34(100 - x)) / 100 = 10,62 = 21,2 \rightarrow x = 40\%$$

Vậy trong C, $\text{H}_2 = 40\%$ theo số mol; $\text{H}_2\text{S} = 60\%$.

a) Đốt cháy B:



Thể tích O_2 đốt cháy FeS là: $(3V_1 / 5) \cdot (7 / 4) = 21V_1 / 20$.

Thể tích O_2 đốt cháy Fe là: $(2V_1 / 5) \cdot (3 / 4) = 6V_1 / 20$.

Tổng thể tích O_2 đốt cháy FeS và Fe là: $21V_1 / 20 + 6V_1 / 20 = 27V_1 / 20$.

Thể tích O_2 đốt cháy S là: $V_2 - (27V_1 / 20) = V_2 - 1,35V_1$. Vậy $V_2 \geq 1,35V_1$.

$$\% \text{FeS} = \frac{\frac{3V_1}{5} \times 88 \times 100}{\frac{3V_1}{5} \times 88 + \frac{2V_1}{5} \times 56 + 32(V_2 - 1,35V_1)}$$

b)

$$= \frac{5280V_1}{75,2V_1 + 32(V_2 - 1,35V_1)} = \frac{165V_1}{V_2 + V_1} \%$$

$$\% \text{Fe} = \frac{\frac{2V_1}{5} \times 56 \times 100}{32(V_2 + V_1)} = \frac{70V_1}{V_2 + V_1} \%$$

$$\%S = \frac{32(V_2 - 1,35V_1) \times 100}{32(V_2 + V_1)} = \frac{100V_2 - 135V_1}{V_2 + V_1} \%$$

c) Nếu dư S so với Fe thì tính hiệu suất phản ứng theo Fe. Trường hợp này $H = 60\%$. Nếu dư Fe so với S tính hiệu suất phản ứng theo S. Trường hợp này $H > 60\%$. Vậy hiệu suất thấp nhất của phản ứng nung trên là 60%.

d) Nếu $H = 75\%$ có nghĩa là $n_{FeS} = 3n_S$ dư. n_{FeS} tỷ lệ $3V_1/5$

Vậy n_S tỷ lệ với $V_1/5$.

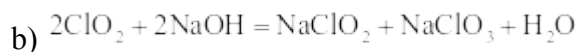
$$\%FeS = \frac{5280V_1}{75,2V_1 + \frac{32V_1}{5}} = \frac{5280V_1}{81,6V_1} = 64,7\%$$

$$\%Fe = \frac{2240V_1}{81,6V_1} = 27,45\%$$

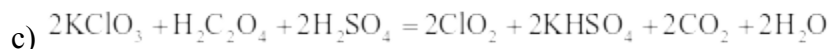
$$\%S = 100 - (64,7 + 27,45) = 7,85\%$$

5.2. a) $6ClO_2 + 3H_2O = HCl + 5HClO_3$

Đây là phản ứng oxi hóa, tự khử vì Cl^{+4} trong ClO_2 vừa là chất oxi hóa ($Cl^{+4} + 5e \rightarrow Cl^-$) vừa là chất khử ($Cl^{+4} \rightarrow Cl^{+5} + e$)



Bản chất của phản ứng này tương tự bản chất phản ứng a) trên.



Đây cũng là phản ứng oxi hóa khử, trong đó

Cl^{+5} trong $KClO_3$ là chất oxi hóa ($Cl^{+5} + e \rightarrow Cl^{+4}$ trong ClO_2)

C^{+3} trong $H_2C_2O_4$ là chất khử ($C^{+3} \rightarrow C^{+4} + e$ trong CO_2)



Trong phản ứng oxi hóa khử này, Cl^{+5} trong $NaClO_3$ là chất oxi hóa; S^{+4} trong SO_2 là chất khử ($S^{+4} \rightarrow S^{+6} + 2e$ trong $NaHSO_4$).

TRƯỜNG THPT CHUYÊN LÊ QUÝ ĐÔ – KHÁNH HÓA

Câu 1: (4 điểm)

1. Ở trạng thái cơ bản, nguyên tử nguyên tố X, Y, và Z có electron cuối cùng ddawscj trung bằng bốn số lượng tử:

X: $n = 2; \ell = 1; m_\ell = 1; m_s = +1/2$

Y: $n = 2; \ell = 1; m_\ell = -1; m_s = -1/2$

Z: $n = 3; \ell = 1; m_\ell = -1; m_s = -1/2$

a. Xác định nguyên tố X, Y, Z. Qui ước: số lượng tử từ nhận giá trị từ thấp đến cao.

b. Xác định trạng thái lai hóa của nguyên tử trung tâm và dạng hình học của các phân tử, ion sau: $XY_2; ZY_2; ZY_4^{2-}$

c. Hãy giải thích các dữ kiện thực nghiệm sau:

- XY_2 có thể dimer hóa thành X_2Y_4 , trong khi ZY_2 không có khả năng này
- Các liên kết giữa nguyên tử Z và Y trong ion ZY_4^{2-} có độ dài lớn hơn độ dài liên kết Z = Y và nhỏ hơn độ dài liên kết Z – Y trong phân tử axit tương ứng.

2. ^{32}P phân rã β^- với chu kỳ bán rã 14,28 ngày, được điều chế bằng phản ứng giữa neutron với hạt nhân ^{32}S

- Viết các phương trình phản ứng hạt nhân để điều chế ^{32}P và biểu diễn sự phân rã phóng xạ của ^{32}P
- Có hai mẫu phóng xạ ^{32}P được kí hiệu là mẫu I và mẫu II. Mẫu I có hoạt động phóng xạ 20 mCi được lưu giữ trong bình đặt tại buồng làm mát có nhiệt độ $10^\circ C$. Mẫu II có hoạt động phóng xạ $2 \mu Ci$ bắt đầu được lưu giữ cùng thời điểm với mẫu I nhưng ở nhiệt độ $20^\circ C$. Khi hoạt độ phóng xạ của mẫu II chỉ còn $5 \cdot 10^{-1} \mu Ci$ thì lượng lưu huỳnh xuất hiện trong bình chứa mẫu I là bao nhiêu gam?

Trước khi lưu giữ, trong bình không có lưu huỳnh.

Cho $1 Ci = 3,7 \cdot 10^{10} Bq$ ($1 Bq = 1$ phân rã/giây);

Số Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} mol^{-1}$; hoạt động phóng xạ $A = \lambda \cdot N$ (λ là hằng số tốc độ phân rã, N là số hạt nhân phóng xạ ở thời điểm t).

Câu 2: (4,0 điểm)

- Một nguyên tố kim loại M có bán kính nguyên tử $R = 143 pm$ và đơn chất kết tinh theo cấu trúc lập phương tâm diện, có khối riêng $D = 2,7 g/cm^3$. Xác định kim loại M.
- Có thể viết cấu hình electron của Ni^{2+} là:

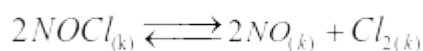
Cách 1: $Ni^{2+} [1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8]$

Cách 2: $Ni^{2+} [1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2]$

Áp dụng phương pháp gần đúng Slater (Xlâyto) tính năng lượng electron của Ni^{2+} với mỗi cách viết trên (theo đơn vị eV). Cách viết nào phù hợp với thực tế? Tại sao?

Câu 3: (4,0 điểm)

- Nghiên cứu về động học của một phản ứng dẫn đến những thông tin quan trọng về chi tiết của một phản ứng hóa học. Sau đây sẽ xem xét sự hình thành NO và phản ứng của nó với oxy. Sự hình thành NO xảy ra theo phản ứng sau:

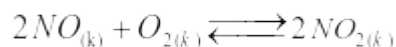


Hằng số tốc độ phản ứng cho bảng: (Hằng số khí $R = 8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

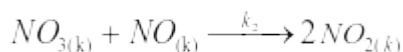
T(K)	300	400
------	-----	-----

$K (L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$
-------------------------------------	---------------------	---------------------

- Áp dụng phương trình Arrhenius tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng.
- Phản ứng giữa NO và O_2 xảy ra theo phương trình:

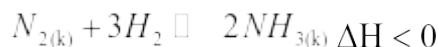


Đối với phản ứng này người ta đề nghị cơ chế như sau:



Dựa vào cơ chế trên hãy viết biểu thức tốc độ phản ứng:

2. Trong công nghiệp NH_3 được tổng hợp theo phản ứng sau:



a. Dựa vào nguyên lý chuyển dịch cân bằng Lơ Satơliê, hãy cho biết những điều kiện thực hiện phản ứng trên trong công nghiệp để tăng hiệu suất tổng hợp NH_3 . Giải thích.

b. Dùng hỗn hợp ban đầu theo tỉ lệ số mol $N_2 : H_2 = 1 : 3$ để thực hiện phản ứng:

$$a = \frac{P_{NH_3}}{P}$$

* Đặt $\frac{P_{NH_3}}{P}$, trong đó P_{NH_3} là áp suất riêng phần của NH_3 và P là áp suất của hỗn hợp ở trạng thái cân bằng. Thiết lập công thức tính liên hệ giữa a, P và K_p .

* Tính a ở $500^\circ C$ và $P = 300 \text{ atm}$, biết rằng ở nhiệt độ này $K_p = 1,5 \cdot 10^{-5}$. Từ đó tính hiệu suất chuyển hóa của N_2 (hoặc H_2) thành NH_3 khi cân bằng.

Câu 4: (4,0 điểm)

1. Tính $E^\circ_{CrO_4^{2-}/CrO_2^-}$. Thiết lập hồ sơ đồ pin và viết phương trình phản ứng xảy ra trong pin được ghép bởi cặp và CrO_4^{2-}/CrO_2^- và NO_3^-/NO ở điều kiện tiêu chuẩn.

Cho biết: $Cr(OH)_3 \downarrow \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3OH^- \quad K_s = 10^{-29,8}$

$Cr(OH)_3 \downarrow \rightleftharpoons H^+ + CrO_2^- + H_2O \quad K = 10^{-14}$

$$E^\circ_{CrO_4^{2-}/Cr(OH)_3, OH^-} = -0,13V;$$

$$E^\circ_{NO_3^-, H^+ / NO} = 0,96V; 2,303 \frac{RT}{F} = 0,0592 \quad \text{ở } 25^\circ C; K_w = 10^{-14}.$$

4.2. Hãy tính pH của dung dịch A gồm KCN 0,120M; NH_3 0,150M và KOH

0,005M. Cho biết pK_a của HCN là 9,35; của NH_4^+ là 9,24.

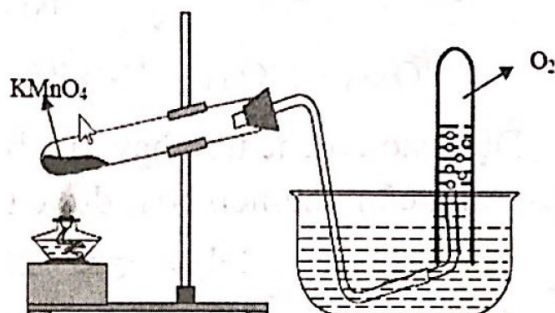
Câu 5: (4 điểm)

1. Chất A khi để trong bóng tối không có mùi, để ngoài ánh sáng có mùi nhẹ, chiếu sáng mạnh A chuyển thành chất rắn B và khí C có màu vàng. Chất B hòa tan trong dd đậm đặc của D tạo ra ddE và khí G. Bằng tác dụng khí H (có mùi xốc, có tính axit) ddE chuyển thành ddD.

Khí H có thể được tạo ra khi cho khí C tác dụng với Hidro. Khí C tác dụng ddE lại tạo ra chất A.

Trộn khí C với khí G và nước tạo được dd 2 chất D và H. Hãy xác định CTHH của chất $\rightarrow$ H và pthh các phản ứng xảy ra.

2. Hình vẽ sau mô tả cách lắp dụng cụ điều chế trong phòng thí nghiệm.



có
A
oxi

- a. Tìm điểm lắp dụng cụ sai trong hình vẽ trên. Giải thích và nêu cách lắp dụng cụ đúng nhất.
- b. Phương pháp thu khí ở trên dựa vào tính chất nào của oxi?
- c. Khi kết thúc thí nghiệm, tại sao phải tháo ống dẫn khí ra trước khi tắt đèn cồn?
- d. Nếu khí Oxi có lẫn hơi nước, có thể dùng chất nào sau đây để làm khô khí Oxi?
A. Al_2O_3 . B. H_2SO_4 đặc. C. Dd $\text{Ca}(\text{OH})_2$. D. dd HCl .
- e. Nếu các chất KMnO_4 và KClO_3 có khối lượng bằng nhau thì chọn chất nào có thể điều chế được oxi nhiều hơn. Hãy giải thích bằng cách tính toán trên cơ sở PTHH ($\text{Mn} = 55$; $\text{K} = 39$; $\text{Cl} = 35,5$; $\text{O} = 16$)

Câu 1: (4,0 điểm)

1.a. X: có phân lớp ngoài cùng là $2p^3(N)$

Y: có phân lớp ngoài cùng là $2p^4(O)$

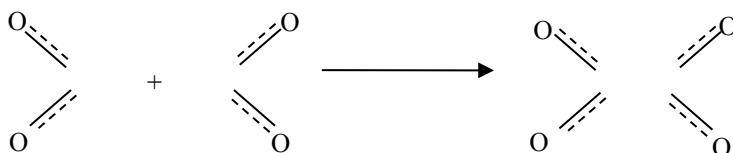
Z: có phân lớp ngoài cùng là $3p^4(S)$

b. XY_2 : NO_2 : nguyên tử N lai hóa sp^2 , phân tử có dạng chữ V (dạng góc).

ZY_2 : SO_2 : nguyên tử S lai hóa sp^2 , phân tử có dạng chữ V (dạng góc).

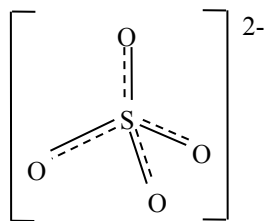
ZY_4^{2-} : SO_4^{2-} : nguyên tử S lai hóa sp^3 , ion có dạng tứ diện đều.

c. NO_2 có thể dimer hóa thành N_2O_4 do trên nguyên tử N còn 1 electron độc thân

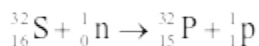


Trong khi đó, với SO_2 , nguyên tử S còn 1 cặp electron nên không có khả năng dimer hóa.

Trong ion SO_4^{2-} , các electron π giải tỏa đều trên cả 4 liên kết làm cho 4 liên kết này trở thành trung gian giữa liên kết đôi S=O và liên kết đơn S-O. Do đó, độ dài liên kết trong SO_4^{2-} lớn hơn liên kết S=O và nhỏ hơn liên kết S-O trong H_2SO_4 .



2. a. Phương trình phản ứng hạt nhân điều chế ^{32}P :



Và phân rã phóng xạ của ^{32}P : $^{32}_{15}P \rightarrow ^{32}_{16}S + \beta$

$$b. \frac{A}{A_0} = \frac{5 \times 10^{-1} \mu Ci}{2 \mu Ci} = \frac{1}{4} = \left(\frac{1}{2}\right)^{t/t_{1/2}} \rightarrow t/t_{1/2} = 2 \rightarrow t = 2 \times t_{1/2}$$

Vậy thời gian đã lưu giữ là 2 chu kỳ bán rã.

Tốc độ phân rã phóng xạ không phụ thuộc vào nồng độ và nhiệt độ, nên sau thời gian đó lượng ^{32}P của mẫu I cũng chỉ còn lại $\frac{1}{4}$ so với lúc đầu $\rightarrow$ độ giảm hoạt độ phóng xạ trong mẫu I là:

$$\frac{3}{4} 20 \mu Ci = 15 \mu Ci = 15 \times 10^{-3} \times 3,7 \times 10^{10} Bq = 15 \times 3,7 \times 10^7 Bq$$

• Số hạt nhân biến đổi phóng xạ là:

$$N = \frac{A}{\lambda} = \frac{A \times t_{1/2}}{\ln 2} = \frac{5 \times 3,7 \times 10^7 \times 14,28 \times 24 \times 3600}{0,693} = 9,9 \times 10^{14} \text{ nguyên tử}$$

Khối lượng ^{32}P đã phân rã là:

$$m_{^{32}P} = \frac{32 \times 9,9 \times 10^{14}}{6,02 \times 10^{23}} = 5,3 \times 10^{-8} (g) = 5,3 \times 10^{-2} (\mu g)$$

Khi bỏ qua sự hụt khối của phân rã phóng xạ, khối lượng ^{32}S tạo thành đúng bằng khối lượng ^{32}P đã phân rã: $m(^{32}\text{S}) = 5,3 \cdot 10^{-2} \mu\text{g}$.

Câu 2: (4 điểm)

1. Trong một số mạng cơ sở lập phương tâm diện, số nguyên tử bằng:

$$Z = \left(\frac{1}{8} \times 8 \right) + \left(\frac{1}{2} \times 6 \right) = 4$$

Gọi a là độ dài cạnh ô mạng cơ sở. Khoảng cách ngắn nhất giữa các nguyên tử là trên đường chéo của mặt nền:

$$R = \frac{a\sqrt{2}}{4} \Rightarrow a = \frac{4 \times 143}{\sqrt{2}} = 404 \text{ pm}$$

$$\text{Từ } d = \frac{m \times Z}{V} = \frac{M}{N_A \times a^3}$$

$$\Rightarrow M = \frac{d \times a^3 \times N_A}{Z} = \frac{(2,7 \text{ g/cm}^3) \times (404 \cdot 10^{-10} \text{ cm})^3 \times (6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{4}$$

$$\Rightarrow M = 26,99 \text{ g/mol. Vậy } M \text{ là Al}$$

2. Với cách viết 1 $[\text{Ar}]3d^8$:

$$\varepsilon_{1s} = -13,6 \times (28 - 0,3)^2 / 1^2 = -10435,1 \text{ eV}$$

$$\varepsilon_{1s} = -13,6 \times (28 - 0,85 \times 2 - 0,35 \times 7)^2 / 2^2$$

$$= -1934,0 - \varepsilon_{3s,3p} = -13,6 \times (28 - 1 \times 2 - 0,85 \times 8 - 0,35 \times 7)^2 / 3^2$$

$$= -424,0 - \varepsilon_{3d} = -13,6 \times (28 - 1 \times 18 - 0,35 \times -0,35 \times 7)^2 / 3^2$$

$$= -86,1 - E_1 = 2\varepsilon_{1s} + 8\varepsilon_{2s,2p} + 8\varepsilon_{3s,3p} + 8\varepsilon_{3d} = -40423,2 \text{ eV}$$

Với cách viết 2 $[\text{Ar}]3d^64s^2$:

$\varepsilon_{1s}, \varepsilon_{2s,2p}, \varepsilon_{3s,3d}$ có kết quả như trên. Ngoài ra:

$$\varepsilon_{3d} = -13,6 \times (28 - 1 \times 18 - 0,35 \times 5)^2 / 3^2$$

$$\varepsilon_{4s} = -13,6 \times (28 - 1 \times 10 - 0,85 \times 14 - 0,35)^2 / 3,7^2 = -32,8$$

$$\text{Do đó } E_2 = -40417,2 \text{ eV}$$

E_1 thấp (âm) hơn E_2 , do đó cách viết 1 ứng với trạng thái bền hơn. Kết quả thu được phù hợp với thực tế là ở trạng thái cơ bản ion Ni^{2+} có cấu hình electron $[\text{Ar}]3d^8$.

Câu 3: (4,0 điểm)

1.a. Phương trình Arrhenius có dạng: $\lg k = \lg A - E_a/2,3RT$. Ta có:

$$\lg k_1 = \lg A - E_a/2,3RT_1 \quad (1)$$

$$\lg k_2 = \lg A - E_a/2,3RT_2 \quad (2)$$

Trừ (1) cho (2) ta được:

$$\lg k_1 - \lg k_2 = -\frac{E_a}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow E_a = -2,3R \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \lg \frac{k_1}{k_2}$$

Thay số vào ta tính được $E_a = 98,225 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b. Giai đoạn chậm quyết định tốc độ, đó là giai đoạn thứ hai:

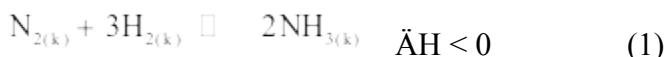
$$\frac{d[NO_2]}{dt} = k_2 [NO_3][NO]$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[NO_3]}{[NO][O_2]} \Rightarrow [NO_3] = K [NO][O_2]$$

Thay biểu thức $[NO_3]$ vào biểu thức tốc độ phản ứng ta thu được:

$$v = k_2 \cdot K [NO]^2 [O_2]$$

2.a. Phản ứng tổng hợp NH_3 trong công nghiệp:



Các điều kiện cần thiết của phản ứng (1) là: $t^0 \leq 500^\circ C$; $P \leq 300 \text{ atm}$; có bột Fe làm xúc tác, tỉ lệ mol $N_2:H_2 = 1:3$

- P cao phù hợp với của nguyên lí Lơ Satoliê là làm cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận, vì chiều thuận là chiều làm giảm số mol khí.

- Nhiệt độ cao cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch (chiều làm giảm hiệu suất) vì $\Delta H < 0$, do vậy theo nguyên lý Lơ Satoliê là không thuận lợi cho việc tổng hợp NH_3 , nhưng vì tốc độ phản ứng chậm (hoặc không phản ứng) khi ở nhiệt độ thấp, nên cần tăng nhiệt độ và dùng chất xúc tác. Tỉ lệ mol $N_2:H_2 = 1:3$ để sự chuyển N_2 và H_2 thành NH_3 là lớn nhất.

b. Theo bài cho ta có:

$$\begin{aligned} * P_{NH_3} &= a \cdot P; P_{H_2} = 3P_{N_2}; \text{ mà } P_{H_2} + P_{N_2} + P_{NH_3} = P \\ \rightarrow 4P_{N_2} + aP &= P \rightarrow P_{N_2} = \frac{P(1-a)}{4}; P_{H_2} = \frac{3 \cdot P(1-a)}{4} \end{aligned}$$

Theo (1) và kết quả trên ta có công thức liên hệ giữa a, P và K_p là:

$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} = \frac{(aP)^2}{\frac{P(1-a)}{4} \left[\frac{3P(1-a)}{4} \right]^3} = \frac{256a^2}{27P^2(1-a)^4}$$

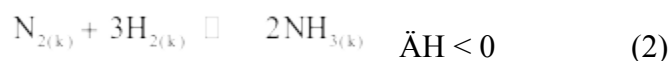
$$\text{Hay } \frac{a}{P(1-a)^2} = 0,325 \sqrt{K_p} \quad (1)$$

*Theo đề bài cho và kết quả trên ta có:

+ Nếu $P = 300 \text{ atm}$ thì $a = 0,226$

+ Nếu $P = 600 \text{ atm}$ thì $a = 0,334$

Xét cân bằng sau, gọi số mol N_2 , H_2 tương ứng là 1 mol, 3 mol (vì cân bằng lượng chất theo đúng tỉ lệ lượng):



Câu bằng: $1-\alpha \quad 3(1-\alpha) \quad 2\alpha$

Từ (2), ta có:

Tổng số mol các khí lúc cân bằng là $n = (4-2\alpha) \text{ mol}$

Theo biểu thức $P_i = x_i \cdot P$ (áp suất riêng phần bằng phần mol của chất đó nhân với áp suất của hệ

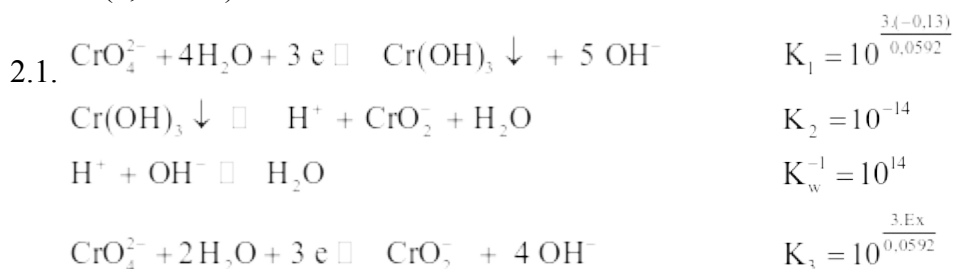
$$P_{NH_3} = \frac{2\alpha}{4-2\alpha} P = \frac{\alpha}{2-\alpha} P = aP \rightarrow \alpha = \frac{2a}{1+a}$$

Nếu $a = 0,226 \rightarrow \alpha \% = 36,87\%$

Nếu $a = 0,334 \rightarrow \alpha \% = 50,07\%$

Vậy qua kết quả tính ở trên cho thấy khi P tăng thì α cũng tăng, điều này phù hợp với nguyên lí Le Chatelier. Nhưng áp suất mà quá cao thì không đảm bảo sản xuất được an toàn. Mặt khác trong quá trình sản xuất NH_3 được ngưng tụ tách khỏi môi trường phản ứng.

Câu 4: (4,0 điểm)



+Ta có: $K_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_w^{-1} \Rightarrow E^0 \text{CrO}_4^{2-} / \text{CrO}_2^- = -0,13\text{V}$

+ Do $E_x^0 = -0,13\text{V} < E^0 \text{NO}_3^- / \text{NO} = 0,96\text{V} \Rightarrow$ cặp $\text{CrO}_4^{2-} / \text{CrO}_2^-$ là anot và cặp $\text{NO}_3^- / \text{NO}$ là catot.

+ Sơ đồ pin:

$(-)\text{Pt} | \text{CrO}_4^{2-} 1\text{M}; \text{CrO}_2^- 1\text{M}; \text{OH}^- 1\text{M} | \text{NO}_3^- 1\text{M}; \text{H}^+ 1\text{M} | \text{NO}, p_{\text{NO}} = 1\text{atm}(+)$

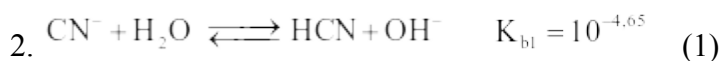
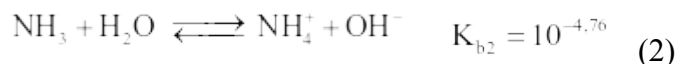
+ Phản ứng xảy ra trong pin:

Tại catot: $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

Tại anot: $\text{CrO}_2^- + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^-$

$4 \times \text{HOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

$\text{NO}_3^- + \text{CrO}_2^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{NO} \uparrow$



So sánh (1) $\rightarrow$ (3), tính pH theo ĐKP áp dụng cho (1) và (2):

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{KOH}} + [\text{HCN}] + [\text{NH}_4^+]$$

$$\text{Đặt } [\text{OH}^-] = x \rightarrow x = 5 \cdot 10^{-3} + \frac{K_{b1} [\text{CN}^-]}{x} + \frac{K_{b2} [\text{NH}_3]}{x}$$

$$\rightarrow x^2 - 5 \cdot 10^{-3} x - (K_{b1} [\text{CN}^-] + K_{b2} [\text{NH}_3]) = 0$$

Chấp nhận $[\text{CN}^-] = C_{\text{CN}^-} = 0,12\text{M}; [\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3} = 0,15\text{M}.$

$$\rightarrow \text{Ta có: } x^2 - 5 \cdot 10^{-3} x - 5,29 \cdot 10^{-6} = 0 \rightarrow x = [\text{OH}^-] = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{M} = 10^{-2,23} \text{M}$$

$$\rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-11,77} \text{M}$$

$$\text{Kiểm tra: } [\text{CN}^-] = 0,12 \frac{10^{-9,35}}{10^{-9,35} + 10^{-11,77}} \approx 0,12\text{M};$$

$$[\text{NH}_3] = 0,15 \frac{10^{-9,24}}{10^{-9,24} + 10^{-11,77}} \approx 0,15\text{M};$$

Vậy cách giải gần đúng trên có thể chấp nhận được $\rightarrow \text{pH} = 11,77.$

Câu 5: (4,0 điểm)

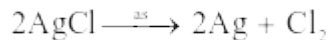
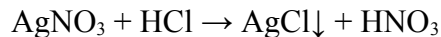
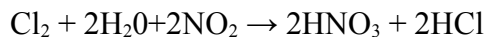
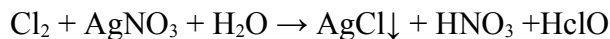
1. A phải là chất dễ bị ánh sáng phân tích tạo ra khí có mùi, có màu vàng (halogen)

→ A là AgCl; (B là Ag; C là Cl₂)

- D có thể là HNO₃ đặc → G là NO₂ ↑ → E là AgNO₃

Hoặc H₂SO₄ đặc → G là SO₂ ↑ → E là Ag₂SO₄ (loại vì không tan trong dd đậm đặc)

- Khí H và HCl



2.a. Điểm sai trong cách lắp bộ dụng cụ điều chế oxi là ống nghiệm đựng KMnO₄ hướng lên. Ống nghiệm chứa KMnO₄ kẹp trên giá phải hơi chúc miệng xuống để tránh hiện tượng khi đun KMnO₄ ẩm, hơi nước bay lên đọng lại trên thành ống nghiệm chảy xuống đáy làm vỡ ống.

b. Phương pháp thu khí dựa vào tính chất oxi tan ít trong nước.

c. Khi kết thúc thí nghiệm, phải tháo ống dẫn khí ra trước khi tắt đèn cồn để tránh hiện tượng nước chảy ngược từ chậu sang ống nghiệm đang nóng làm vỡ ống nghiệm.

d. B(H₂SO₄ đặc vì nó háo nước và không tác dụng với oxi)

e. Nếu dùng cùng một khối lượng KMnO₄ và KClO₃ thì KClO₃ điều chế được oxi nhiều nhất.